

THESIS / THÈSE

DOCTEUR EN SCIENCES

Etude de l'absorption optique sélective d'un substrat métallique texturé et d'un revêtement de type couches minces combinés afin d'augmenter les performances d'absorbeurs solaires thermiques

Gaouyat, Lucie

Award date:
2015

Awarding institution:
Université de Namur

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Faculté des Sciences

Centre de Recherche en Physique de la
Matière et du Rayonnement (PMR)

Laboratoire de Physique du Solide

**Etude de l'absorption optique sélective d'un substrat métallique texturé
et d'un revêtement de type couches minces, combinés afin d'augmenter
les performances d'absorbeurs solaires thermiques**



Thèse de doctorat
présentée par
Lucie Gaouyat
en vue de l'obtention du grade
de Docteur en Sciences

Composition du Jury :

Prof. Olivier Deparis (Promoteur, Research Centre in Physics of Matter and Radiation, LPS, UNamur)

Dr. Frédéric Mirabella (Co-promoteur, Browning Intl.)

Prof. Luc Henrard (Président, Research Centre in Physics of Matter and Radiation, LPS, UNamur)

Dr. David Horwat (Institut Jean Lamour, Université de Lorraine)

Prof. Pascal Jacques (Institute of Mechanics, Materials and Civil Engineering, UCL)

Table des matières

Table des matières	2
Remerciements	8
Glossaire.....	12
Contributions scientifiques	14
A. Publications.....	14
B. Présentations orales	14
Chapitre 1: Introduction	
Chapitre 2: Généralités sur les absorbeurs solaires	
I. Les panneaux solaires thermiques et leur efficacité	21
A. Les collecteurs solaires	21
1. Les collecteurs à basse température de fonctionnement.....	22
2. Les collecteurs à moyenne température de fonctionnement.....	22
3. Les collecteurs à haute température de fonctionnement.....	23
B. Efficacité des collecteurs	23
C. Problème d'optimisation de l'efficacité	25
II. La physique des absorbeurs solaires	26
A. Les radiations solaire et thermique	26
1. Radiation thermique : Le corps noir	26
2. Radiation solaire et spectre solaire (norme AM 1.5).....	27
B. Optique des films minces, formalisme adapté aux absorbeurs solaires	28
1. Absorption/réflexion et sélectivité.....	28
2. Fonction diélectrique et modèles d'oscillateurs	31
3. Optique des films minces : interférences et coefficients de Fresnel.....	35
4. Théories des milieux effectifs.....	37
III. Les modèles d'absorbeurs	40
A. Les absorbeurs intrinsèques et le couplage semi-conducteur/métal	40
B. Les multi-couches métal/diélectrique	42
C. Texturation de surface pour le piégeage optique	43
D. Les composites métal/diélectrique.....	45
IV. Méthodes de fabrication	46

A.	Sous vide	47
1.	Pulvérisation cathodique magnétron	48
2.	La pulvérisation cathodique en mode réactif	49
B.	Atmosphérique – voie humide et chimique	51
1.	Electrodéposition	51
2.	Spin-coating	52
3.	Dip-coating	53
V.	Etat de l’art des performances des différents types d’absorbeurs.....	53
A.	Monocouche et gradient de concentration en métal	54
B.	Multi-couches	55
C.	Texturation	57
VI.	Le matériau NiCrO_x	63
A.	L’alliage NiCr	63
B.	L’oxyde de NiCrO_x	63
C.	NiCrO_x pour les absorbeurs solaires	64
1.	Caractérisations structurales	65
2.	Caractérisation chimique.....	67
3.	Caractérisation optique	68
4.	Raison du choix pour ce travail.....	69
Chapitre 3: Optimisation du procédé de production d'un tandem absorbeur solaire par PVD		
I.	Introduction	71
II.	L’aluminium comme substrat	71
A.	Etat de surface du substrat.....	71
1.	Analyse macroscopique.....	72
2.	Analyse microscopique.....	73
B.	Propriétés optiques	74
III.	Cible NiCr en mode réactif.....	75
IV.	Simulation des propriétés optiques.....	78
A.	Calcul de réflectance d’une multicouche	78
B.	Influence de l’état d’oxydation.....	78
C.	Influence de l’épaisseur de la couche NiCrO_x	80
V.	Optimisation du dépôt de NiCrO_x	81
A.	Débit d’oxygène.....	81
B.	Epaisseur.....	83
C.	Pression.....	84

VI.	Optimisation de la couche anti-réfléchissante	85
A.	Hystérésis.....	85
B.	Propriétés optiques de la couche anti-réfléchissante	86
C.	Influence de la couche anti-réfléchissante	87

Chapitre 4: Multicouches et absorbeurs solaires

I.	Introduction	91
II.	Multicouches étudiées.....	91
A.	Conception et production des multicouches.....	91
1.	Point de vue théorique.....	91
2.	Systèmes étudiés et synthèse des couches.....	92
3.	Conditions de dépôt des couches cermets.....	93
4.	Conditions de dépôt des couches anti-réfléchissantes	94
B.	Optimisation itérative et propriétés optiques des systèmes étudiés.....	94
1.	Système S1.....	95
2.	Système S2.....	95
3.	Système S3.....	96
4.	Système S4.....	98
5.	Bilan	100
C.	Composition chimique.....	101
III.	Focus sur les couches NiCrO_x	103
A.	Etude approfondie de la composition chimique des couches NiCrO_x	103
B.	Analyse structurale comparative	106
C.	Propriétés électriques.....	107
IV.	Vieillessement et durabilité des systèmes S2 et S3	108
A.	Mécanismes de diffusion et vieillissement.....	108
B.	Certification	109
C.	Validation.....	111

Chapitre 5: Nanostructure de la couche cermet

I.	Introduction	115
II.	Hétérogénéité de phase du cermet NiCrO_{x1}	115
A.	Etude de la composition chimique du cermet NiCrO_{x1}	115
B.	Retour sur l'étude structurale	117
III.	Etude microscopique de la nanostructure du cermet NiCrO_{x1}	118
A.	Ségrégation des nanoparticules	119
B.	Nature des phases	121

IV.	Lien entre nanostructure et sélectivité optique	123
A.	Origine de la nanostructure	123
B.	Absorption dans NiCrO_x	125

Chapitre 6: Modélisation au service des absorbeurs solaires

I.	Introduction	129
II.	Méthodes	129
A.	Simulation de la réflectance d'une structure à trois dimensions	129
B.	Optimisation assistée par algorithme génétique	131
III.	Conditions des simulations	132
A.	Matrices de transfert à trois dimensions.....	132
B.	Algorithme génétique	133
IV.	Modèles ellipsométriques pour matériaux composants l'absorbeur solaire	134
A.	Principe de l'ellipsométrie	134
B.	Modélisation des substrats – Verre et Aluminium	136
1.	Cas des couches opaques	137
2.	Aluminium	137
C.	Indices optiques des couches composant l'absorbeur tandem	140
1.	NiCrO_{x1}	140
2.	SnO_x	144
3.	NiCrO_{x2}	146
4.	Absorbeur tandem.....	148
V.	Simulation des performances optothermiques d'une structure 3D d'absorbeur solaire.....	149
A.	Optimisations.....	149
1.	Longueur d'onde seuil λ_c	149
2.	Aluminium nu	150
3.	Absorbeur tandem sur aluminium texturé.....	152
B.	Répartition des solutions	154
C.	Tolérance sur les paramètres géométriques	155

Chapitre 7: Substrats d'aluminium texturés pour l'absorption optique dans le domaine UV-visible-NIR

I.	Introduction	159
II.	Texturation par voie chimique	159
A.	Solutions testées.....	159
1.	Acide fort : agent de Beck HCl/HF	159
2.	Acide faible : FeCl_3	160

3. Base : NaOH	160
B. Mesure des propriétés optothermiques obtenues après attaque chimique après l'attaque HCl/HF 161	
III. Texturation par laser.....	163
A. Méthodologie employée	163
B. Texturation de l'aluminium	164
Chapitre 8: Conclusion	
Bibliographie	172
Liste des tableaux.....	183
Liste des figures.....	184
Annexe I : Autres substrats utilisés dans les caractérisations.....	188
A. Verre	188
B. Silicium.....	188
Annexe II : Attaque du substrat d'aluminium par une solution d'acide faible et une solution basique.....	189
1. FeCl ₃	189
2. NaOH	191

Remerciements

Au Professeur Olivier DEPARIS que je tiens à remercier pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant la direction scientifique de mes travaux, pour le temps qu'il a consacré à la relecture de cette thèse et à l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

A Frédéric Mirabella qui a toujours cru en moi en me proposant de me lancer dans cette aventure, pensant faire de moi une physicienne ! Je lui dois tellement pour tout le temps qu'il m'a consacré afin de me préparer au FRIA, précieux sésame, pour son inaltérable bonne humeur et sa permanente disponibilité qui ne m'ont jamais fait hésiter à toquer à sa porte. Que ce travail soit la concrétisation de ma reconnaissance.

Aux membres du jury, Pr. Luc Henrard, Pr. Pascal Jacques, Dr. David Horwat, pour leur intérêt, leurs suggestions et critiques constructives.

A Fabrizio Maseri, leader de l'équipe ANAE, toujours foisonnant d'idées et qui m'a toujours soutenue tout au long de ce travail de thèse.

A Catherine Archambeau pour l'accueil au sein de son équipe surface fonctionnalisation.

A Rolf Reinecke-Koch et Nicole Ehrmann de l'ISFH de Hameln pour leur implication dans l'enseignement de l'ellipsométrie et me faisant, par la même occasion, faire des progrès dans la langue de Goethe.

Un grand merci à Dominique Schrywers et Zambing He de l'Université de Anvers, laboratoire EMAT, d'avoir accepté de réaliser les images de microscopie à haute résolution.

Merci à toi Alex et à ton fameux algorithme génétique ! Malgré nos champs lexicaux si différents, nous avons pu nous rejoindre autour des absorbeurs solaires et avancer ensemble.

A Jeff qui a bien voulu m'accueillir dans son bureau de l'« esselence » et m'a ouvert les portes de l'Université d'Anvers.

A Michaël S. qui, même le soir tard sur Facebook, a pris le temps de répondre à mes questions sur les matrices de transfert.

A Philippe Lambin, qui a pris la succession du regretté Jean Pol Vigneron, toujours disponible pour répondre aux questions les plus pointues.

A Lucie et Maeva, mes stagiaires, pour leur travail sérieux, utile à cette thèse.

A mes amis thésards, post-docs, collègues de Namur, Aline, Eloïse, Nicolas R., Annick, Isabelle, Louis, Frédéric W., pour les bons moments partagés, les glaces et les verres du vendredi en exemple.

A l'ensemble de mes collègues Renaud, Adeline, Xavier, Pierre H., Kevin, Bernard D., Bernard C et Alain D qui ont toujours répondu présent à mes nombreuses sollicitations.

A la KJL, la machine de dépôt, sans laquelle rien de serait.

A Charles de Multitel à Mons qui a produit mes échantillons texturés laser.

A Bénédicte de l'ULG pour son accueil et sa formation en diffraction X.

Un merci tout particulier pour leurs interventions en grande urgence à Erwin pour la réalisation des dessins des structures de cette thèse et à Alain S. qui, grâce à ses connaissances en astronomie, a su faire parler mes images de diffraction d'électrons.

A Sergio Pace et à Eric Silberberg mes nouveaux « chefs » qui m'ont fait confiance en m'accueillant dans leur équipe, sur la ligne pilote PVD.

A Rémy, Pippo, Francois, Christophe, Philippe, Patrick, Alain, Dédé, Gilles et Marc mes collègues, qui m'ont rapidement adoptée dans leur sympathique famille de Ramet.

A Audrey, une équipe à nous deux, formidable voisine de bureau et camarade de papotes scientifiques ... et autres. Ainsi qu'à Jon, pour leurs soupers et soirées si mémorables.

A Aline et Jean-Baptiste, Lionel et Julie, Louise et Cédric, David, Marie-Stéphane, François, Jessica, pour leur amitié qui a dépassé les frontières du monde professionnel.

A Stéphane-Olivier, fidèle complice en tout temps, pour avoir toujours été là, dans le pire comme dans le meilleur. Mais aussi pour nos rêves de vies meilleures, en Islande ou en Alaska, avec ou sans friterie.

A Nicolas G., illustre président de la BTS team, pour son humour qui, dès les premiers jours, nous a mis sur la même longueur d'onde.

A Sébastien, pour son aide, ses précieux conseils et même pour avoir partagé sa passion des petites boîtes enfouies.

A Julien, depuis un soir au RBS jusqu'au plateau de Laurent Ruquier, pour ses blagues et punchlines. Pour les découvertes livresques et sériesques que nous avons partagées.

A Pauline, Angel, Elise et Stéphane mon « club des cinq du GM » pour leur indéfectible amitié et leur soutien dans les moments de doute.

A mes parents, pour leur soutien, leur patience et les moments de détente et de réconfort, pour la force qu'ils m'ont donnée pour venir à bout de ces épreuves.

A Anne, ma sœur et colloc liégeoise, qui a endossé les deux casquettes pendant 3 années, pour les moments de révisions que nous aurions passés au fond de la piscine en pull marine.

A Mamama, Papapa, Mamy et Papy, mes grands-parents, grâce à qui j'ai tant de madeleines de Proust.

A Gnocchi, Heidi et Merlin, mes indispensables compagnons du quotidien.

A Charles-Henry, pour tout ce qui nous appartient.

Glossaire

ε	Emissivité thermique
α	Absorbance solaire
UV – vis. – IR	Ultraviolet, domaine visible, Infrarouge
NIR	Proche Infrarouge
PVD	de l'anglais <i>Physical Vapor Deposition</i>
CVD	de l'anglais <i>Chemical Vapor Deposition</i>
PACVD	<i>Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition</i>
CP	Critère de Performance
LIPSS	de l'anglais <i>Laser Induced Periodic Surface Structures</i>
LIMET	de l'anglais <i>Laser Interference Metallurgy</i>
DRX	Diffraction des rayons X
XPS	de l'anglais <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
MET	Microscopie Electronique à Transmission
AFM	de l'anglais <i>Atomic Force Microscopy</i>
Rz	Rugosité, profondeur maximale
Ra	Rugosité, écart moyen arithmétique
Sccm	Unité de débit de gaz, <i>Standard Cubic Centimeter per Minute</i>
FIB	de l'anglais <i>Focused Ion Beam</i>
STEM	de l'anglais <i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
SZM	de l'anglais <i>Structure Zone Model</i>
RCWA	de l'anglais <i>Rigorous Coupled Wave Analysis</i>
MEB	Microscopie Electronique à Balayage

Contributions scientifiques

A. Publications

L. Gaouyat, F. Mirabella, O. Deparis, Critical tuning of magnetron sputtering process parameters for optimized solar selective absorption of NiCrO_x cermet coatings on aluminium substrate, *Applied Surface Science* 271 (2013) 113–117

L. Gaouyat, Z. He, J.-F. Colomer, Ph. Lambin, F. Mirabella, D. Schryvers, O. Deparis, Revealing the innermost nanostructure of sputtered NiCrO_x solar absorber cermets, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 122(2014)303–308

A. Mayer, L. Gaouyat, D. Nicolay, T. Carletti, O. Deparis, Multi-objective genetic algorithm for the optimization of a flat-plate solar thermal collector, *Article Optics Express* 2014 - A1641

A. Mayer, A. Bay, L. Gaouyat, D. Nicolay, T. Carletti, O. Deparis, Genetic algorithms used for the optimization of light-emitting diodes and solar thermal collectors, *Proceeding SPIE*, 2014 Vol. 9187 918705-1

B. Présentations orales

L. Gaouyat, A. Mayer, F. Mirabella, O. Deparis, “Optimization of textured tandem solar absorber performances using a genetic algorithm approach”, *SPIE Conference - Photonics Europe*, 14-17/04/2014, Brussels, Belgium

L. Gaouyat, Z. He, J.-F. Colomer, Ph. Lambin, F. Mirabella, D. Schryvers, O. Deparis, Ni/NiCrO_x nanocomposite cermet as ideal candidate for solar thermal applications, *SPIE Conference – Optics + Photonics*, 17-21/08/2014, San Diego, United States

L. Gaouyat, F. Mirabella, O. Deparis, Optimization of a quadrilayer system for enhancing the selective absorption of visible and NIR radiation, *MSE*, 24-28/09/2012, Darmstadt, Germany



Chapitre 1

Introduction

En cette époque où « économie d'énergie » et « empreinte carbone » sont des mots-clés très médiatisés, les énergies renouvelables ont naturellement pris place dans la société, tant dans la recherche académique que dans le quotidien du quidam. L'humanité a appris à maîtriser la production d'énergie d'abord par le bois. Avec la révolution industrielle du 19^{ème} siècle, la demande en énergie s'est accrue, les hommes se sont alors tournés vers les énergies fossiles comme le charbon ou le pétrole. Mais cette demande en augmentation exponentielle cause des problèmes environnementaux et également une augmentation du prix de l'énergie due à la raréfaction de ces matières premières. Une prise de conscience collective opère actuellement, orientant l'intérêt vers les énergies renouvelables : solaire, biomassique, éolienne ou hydraulique (hydraulienne ou marémotrice). Mais parmi toutes ces possibilités, l'énergie solaire reste celle qui présente le plus d'applications possible.

L'énergie solaire peut être convertie de façons directe ou indirecte [1,2]. Dans les systèmes de conversion indirects, ce sont les différences de température dans l'air de l'atmosphère ou dans les courants des océans, provoquée par un chauffage inhomogène de la planète qui sont utilisés. Ces flux d'air ou d'eau peuvent ensuite être convertis et être utilisés comme puissance hydromécanique ou éolienne. Ces applications correspondent aux utilisations indirectes de l'énergie solaire. Les applications directes sont quant à elles le solaire thermique, thermodynamique et photovoltaïque. Le photovoltaïque, pour la conversion de l'énergie solaire en électricité, est un procédé commercialisé depuis plusieurs décennies mais dont l'efficacité a encore une marge de progression. Le solaire thermodynamique fonctionne de manière indirecte et en deux temps, convertit d'abord l'énergie solaire en énergie thermique puis en électricité dans un second temps. Enfin, le solaire thermique convertit directement l'énergie solaire en énergie thermique via de l'eau à usage domestique avec une efficacité élevée d'environ 70% [3]. L'eau chaude est stockée dans un boiler et servira dans le chauffage domestique, les piscines ou dans un échangeur pour la climatisation.

Comme pour beaucoup de technologies, les performances des collecteurs solaires dépendent énormément du progrès réalisé sur les matériaux. Tous les composants du circuit complet sont étudiés et optimisés. De grands efforts sont notamment menés sur le vitrage du collecteur, devant notamment éviter les réflexions et être très peu émissif [4]. Quant à l'optimisation des performances de la plaque absorbante, cœur du procédé, elle est le sujet principal de cette thèse. La plaque absorbante récolte la radiation solaire, la convertit en énergie thermique qui est ensuite transmise au fluide caloporteur. Afin de maximiser l'énergie

récoltée et utilisable par le système, un maximum de radiation solaire doit être absorbée par le matériau et les pertes thermiques (convectives et radiatives) doivent être réduites au maximum avant le transfert thermique. Les pertes convectives, non étudiées dans cette thèse, peuvent apparaître à la surface du panneau notamment, à cause d'un flux d'air froid par exemple. Les matériaux choisis pour le collecteur doivent donc avoir les propriétés détaillées ci-après. La plupart des absorbeurs solaires sont réalisés grâce à un substrat métallique procurant une faible émissivité, minimisant donc les pertes thermiques radiatives, revêtu d'un matériau absorbant dans le domaine du spectre solaire, maximisant l'absorption optique. La combinaison de ces deux composants en fait un absorbeur solaire sélectif. Les premiers développements allant dans ce sens ont été menés dans les années 70 et 80 [5]. Diverses voies ont été envisagées pour réaliser la sélectivité : l'utilisation de matériaux intrinsèquement absorbants, de matériaux à basse émissivité texturés ou de composites céramique/métal (également appelés cermets). Les cermets, matériaux composites riches en composant diélectrique, sont très absorbants dans le domaine du spectre solaire et deviennent transparents avec l'augmentation de la longueur d'onde, typiquement dans l'infrarouge. En déposant ce type de matériau sur un substrat très réfléchissant dans l'infrarouge, une bonne sélectivité peut donc être obtenue. Concernant la texturation du substrat, elle est prometteuse mais très peu exploitée pour le moment. Dans cette thèse, les deux voies précitées (composition et texturation) vont être étudiées parallèlement afin d'en tirer une synergie.

Cette thèse s'est focalisée sur les cermets nickel (Ni)-oxyde de chrome (CrO_x), pour des raisons qui seront explicitées. Afin de permettre le travail sur l'amélioration des performances d'absorbeurs solaires sélectifs, une étude sur la détermination des conditions expérimentales du procédé de fabrication est présentée en première partie, suivie par l'optimisation théorique et expérimentale de multicouches pour les absorbeurs solaires sélectifs. Afin de clairement définir la nature du matériau absorbant, une étude se focalisera ensuite sur le cermet Nickel-Oxyde de Chrome (NiCrO_x). Enfin, une étude théorique et expérimentale de la synergie entre texturation et revêtement absorbant sera réalisée.

Chapitre 2

Généralités sur les absorbeurs solaires

I. Les panneaux solaires thermiques et leur efficacité

A. Les collecteurs solaires

Il existe différentes sortes de collecteurs solaires : les collecteurs plans, les collecteurs à tubes et les concentrateurs solaires (Figure 1). Ces types de collecteurs sont directement associés avec le type de conversion pour lesquels ils ont été conçus. Par conséquent, leur température de fonctionnement peut être un critère de sélection. Ils sont au cœur d'un système global comprenant un boiler de stockage, un échangeur thermique etc. permettant de délivrer l'eau chaude au système voulu [6].



Figure 1: Différents types de collecteurs solaires thermiques. A. collecteur plan non-vitré, B. collecteur plan vitré, C. collecteur à tubes, D. concentrateur solaire.

D'un point de vue thermodynamique, leur fonctionnement est simple et un schéma de principe est présenté à la Figure 2. Le rayonnement incident du soleil est le flux entrant dans le système (noté G). La plaque absorbante convertit une partie de ce flux en chaleur. Le flux de chaleur noté q_h représente le transfert de chaleur vers le système de stockage. Des pertes thermiques radiatives et convectives apparaissent à la surface du collecteur, représentées par les flux notés q_{conv} et q_{rad} . La sortie représente elle toute l'énergie accumulée et disponible pour être transformée (chauffage, climatisation, alimentation d'une turbine...).

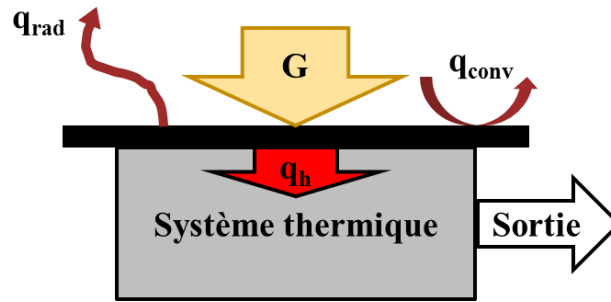


Figure 2: Schéma de principe thermodynamique du système collecteur solaire.

1. Les collecteurs à basse température de fonctionnement

Ces collecteurs fonctionnent à une température comprise entre 10 et 60°C au-dessus de la température ambiante. Typiquement, ce sont des panneaux dont la plaque absorbante est directement en contact avec l'atmosphère extérieure. L'application de ces panneaux est principalement le chauffage d'eau domestique ou de petites exploitations agricoles (pour le séchage de grains par exemple).

La température d'exploitation de ces panneaux étant faible (jusqu'à environ 80°C, soit environ 60°C au-dessus de la température ambiante), les matériaux utilisés pour le caisson sont peu coûteux (plastiques...). Les pertes thermiques peuvent toutefois être limitées. C'est pourquoi les collecteurs fonctionnant à moyenne température leur sont souvent préférés.

2. Les collecteurs à moyenne température de fonctionnement

Ces collecteurs sont utilisés pour une plus large gamme d'applications. Leur température de fonctionnement étant plus élevée ($80^{\circ}\text{C} < T < 150^{\circ}\text{C}$), elle leur confère plus de possibilités d'utilisation de l'énergie accumulée. On les retrouve à nouveau pour le chauffage domestique mais aussi dans des applications telles que la climatisation, le chauffage spatial (maintien en température d'un élément sur un satellite par exemple) ou la désalinisation.

Leur conception nécessite d'isoler la plaque absorbante de l'extérieur de façon efficace. La surface de la plaque absorbante est protégée par du simple, voire du double vitrage.

3. Les collecteurs à haute température de fonctionnement

Les collecteurs solaires fonctionnant à très haute température peuvent travailler jusqu'à 800°C. Ces très hautes températures sont souvent obtenues grâce aux systèmes de concentration solaire. Ces derniers consistent en des miroirs paraboliques concentrant le rayonnement solaire sur un tube sous vide. Cette configuration permet d'éviter au maximum les pertes thermiques. Evidemment, l'utilisation à une température si élevée entraîne de multiples risques de dégradation sur le long terme. Les matériaux employés doivent donc garantir leur exercice dans un milieu hostile.

Dans ce travail, nous allons uniquement traiter du collecteur solaire vitré plan, dont la température normale d'utilisation se situe entre 80°C et 100°C (Figure 1B). Un schéma de la décomposition d'un tel collecteur est proposé en Figure 3.

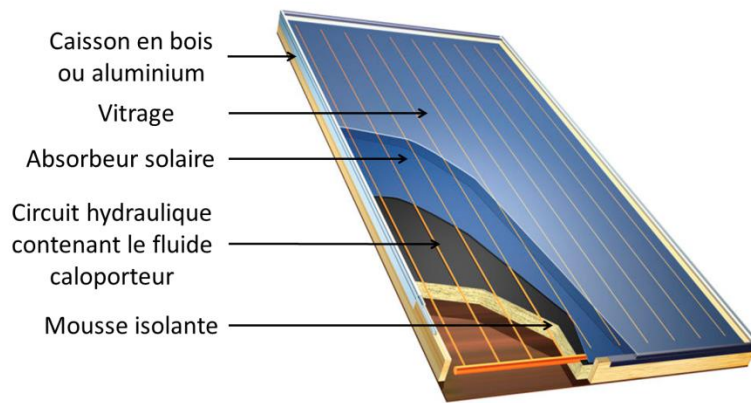


Figure 3: Schéma d'un collecteur solaire en vue éclatée.

B. Efficacité des collecteurs

L'efficacité d'un collecteur solaire vitré plan s'exprime comme le rapport entre la puissance surfacique récupérée par le collecteur et l'intensité d'irradiation solaire, G . La puissance récupérée par le collecteur est la différence entre la puissance convertie et les pertes thermiques (à travers le caisson et le vitrage). On peut exprimer la puissance convertie comme le produit de l'intensité d'irradiation solaire et du rendement optique η_0 (efficacité à $T=T_{\text{amb}}^1$), ce dernier étant défini par :

$$\eta_0 = \tau \alpha F'. \quad (2.1)$$

¹ Dans l'expression (2.2), si $T=T_{\text{amb}}$ alors $T^4 - T_{\text{amb}}^4 = 0$ et donc $\eta = \eta_0$.

Le rendement optique, exprimé en (2.1), est proportionnel à la transmission du vitrage τ , l'absorptivité α et le facteur d'efficacité du collecteur F' (93%). Le facteur F' est caractéristique du panneau et traduit notamment la transparence du verre en surface ou la qualité de l'isolant thermique arrière du panneau. La valeur de 93% est la valeur moyenne calculée sur un échantillon de panneaux utilisés au CRM Group.

Les pertes thermiques peuvent provenir de trois origines : la conduction, la convection et le rayonnement. Dans le cas d'un collecteur solaire, il est en contact avec l'air en mouvement dans l'atmosphère. Cela implique de la convection et non de la conduction. Les pertes sont donc approximées par deux termes : les pertes « linéaires » dues à la convection, proportionnelles à T , et les pertes par rayonnement qui, d'après la loi de Stephan, sont proportionnelles à T^4 . L'efficacité d'un collecteur plan s'exprime donc de la façon suivante [7] :

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{\eta_0 G - P_{pertes}}{G} \\ &= \tau \alpha F' - \frac{3,6 \Delta T + \varepsilon \sigma (T^4 - T_{amb}^4)}{G},\end{aligned}\tag{2.2}$$

où ε est l'émissivité thermique et α est l'absorptivité (cf. chap. 2), σ est la constante de Stefan-Boltzmann, G est l'intensité d'irradiation solaire ($\sim 1000 \text{ W/m}^2$), T_{amb} est la température ambiante à l'extérieur du collecteur et T la température de fonctionnement, exprimée en Kelvin ($\Delta T = T - T_{amb}$). La constante numérique égale à 3,6 est obtenue par le produit de la surface du collecteur (2 m^2) et de son coefficient de transfert thermique [8].

Il est à noter que l'efficacité dépend directement de deux paramètres décrivant le comportement de l'absorbeur solaire seul : ε et α caractérisent les propriétés optothermiques. En réalisant une rapide étude de l'influence de ces deux paramètres sur l'efficacité, on remarque que l'absorbance solaire α influence directement l'efficacité, quelle que soit la température T . L'émissivité thermique, quant à elle, va imposer la pente de dégradation du rendement en fonction de la température (décroissance en T^4). Sur la Figure 4, on retrouve cette dépendance en fonction de deux valeurs caractéristiques de ε et α .

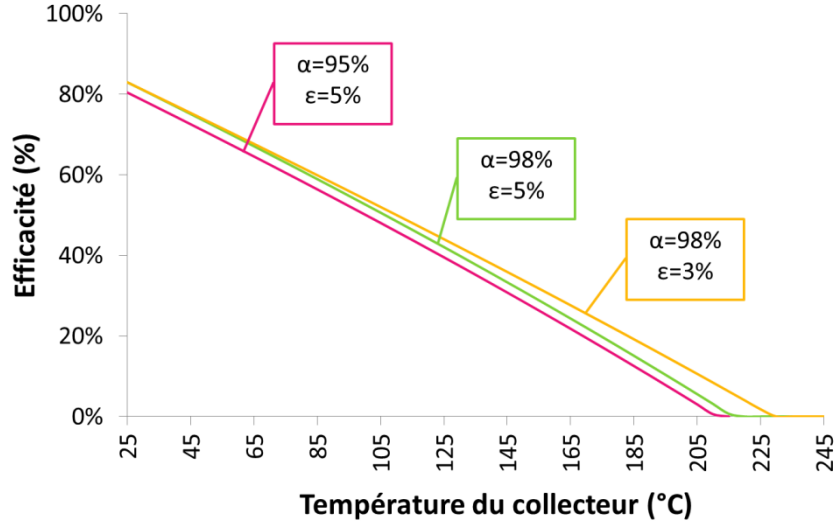


Figure 4: Efficacité d'un collecteur en fonction de sa température et dépendance aux propriétés optothermiques (α , ϵ).

On retiendra de ce graphe que la valeur de α est au cœur du challenge pour améliorer l'efficacité du collecteur entier. De plus, la valeur de ϵ n'est pas à négliger puisqu'elle va influencer l'efficacité du collecteur à haute température. Mais, pour un capteur, fonctionner à trop haute température entraîne des risques de dégradation via divers mécanismes qui peuvent à la longue détériorer le capteur solaire. Il est donc nécessaire de minimiser l'émissivité mais en autorisant quelques pertes thermiques afin de limiter l'échauffement de l'absorbeur et ainsi éviter sa dégradation.

C. Problème d'optimisation de l'efficacité

Pour définir précisément le problème d'optimisation auquel la réalisation d'absorbeurs solaires doit faire face, il faut comprendre l'importance relative de l'absorbance solaire et de l'émissivité thermique. Pour appréhender cette pondération, supposons que la plaque absorbante est placée sous vide dans le panneau. Les pertes thermiques convectives sont donc réduites à zéro. L'efficacité du collecteur devient alors uniquement dépendante des pertes radiatives :

$$\eta = \tau \alpha F' - \frac{\epsilon \sigma (T^4 - T_{amb}^4)}{G} \sim \alpha - \omega \epsilon. \quad (2.3)$$

L'approximation effectuée ci-dessus suppose $\tau \sim 1$ et $F' \sim 1$. Dans ce cas, le paramètre de pondération peut être défini par :

$$\omega = \frac{\sigma(T^4 - T_{amb}^4)}{G}. \quad (2.4)$$

Si $\omega \sim 1$, l'absorbance solaire et l'émissivité thermique sont d'importance égale. Par contre, si $\omega \ll 1$, alors l'émissivité thermique perd de son importance et l'absorbance solaire devient seule le paramètre clé. L'importance relative entre ces deux paramètres est donc directement liée à la température d'utilisation du collecteur. Plus la température de fonctionnement T est proche de l'ambiante, plus l'absorbance solaire sera un paramètre critique à surveiller.

En conclusion, d'après la relation (2.3), la maximisation de l'efficacité du collecteur se traduit par la maximisation de l'absorbance solaire, dans un premier temps. Toutefois, comme l'utilisation de notre panneau devrait être à moyenne température, il sera nécessaire de minimiser simultanément l'émissivité thermique afin de limiter les pertes du collecteur. Ce problème d'optimisation sous contrainte sera le cœur de notre étude.

II. La physique des absorbeurs solaires

A. Les radiations solaire et thermique

1. Radiation thermique : Le corps noir

Tous les corps en équilibre thermique émettent des radiations électromagnétiques. Un objet qui absorbe et réémet toute la radiation incidente est appelé corps noir, ou *black body* (BB) en anglais. Son émission électromagnétique spectrale I_{BB} est exprimée d'après la *loi de Planck* [9]:

$$I_{BB}(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1} \right), \quad (2.5)$$

avec h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide, k_B la constante de Boltzmann et λ la longueur d'onde, exprimée ici en nm. I_{BB} représente la radiation électromagnétique d'un corps noir, c'est-à-dire la puissance émise par un corps noir à une longueur d'onde donnée par unité de surface, de temps et de longueur d'onde ($\text{W.m}^{-2}.\text{nm}^{-1}$).

La plaque absorbante peut elle aussi être considérée comme un corps noir, dont la température peut être prise égale au maximum à 100°C, température d'ébullition de l'eau qui circule dans les tubes d'évacuation dans notre cas, ou bien, à la température de fonctionnement de tout autre fluide caloporteur utilisé.

2. Radiation solaire et spectre solaire (norme AM 1.5)

Le rayonnement extraterrestre du soleil peut être approximé par celui d'un corps noir à 5250K dont le maximum d'émission se situe à environ 500nm [7]. En passant à travers l'atmosphère, l'absorption due aux molécules présentes dans l'air, à la poussière, à l'ozone, l'eau ou le dioxyde de carbone va modifier le spectre. A la surface de la Terre, la majorité du spectre solaire s'étend de 300 à 2500nm. Hors de ces bornes, l'intensité est négligeable [8]. Cette absorption sera d'autant plus importante que l'épaisseur d'atmosphère traversée est grande. Ceci est représenté par une grandeur appelée Air Mass 'X', X dépendant de l'angle formé entre la normale à l'observateur et la droite définie par l'observateur et le soleil. La relation suivante s'applique : $X = 1/\cos \theta_z$. Typiquement la norme AM 1.5 est utilisée, correspondant à l'ISO standard 9845-1:1992 [10], où $\theta_z = 48.2^\circ$ [11]. La différence existante entre l'irradiation solaire théorique et l'irradiation à la surface de l'atmosphère ou de la mer est remarquable et indiquée à la Figure 5.

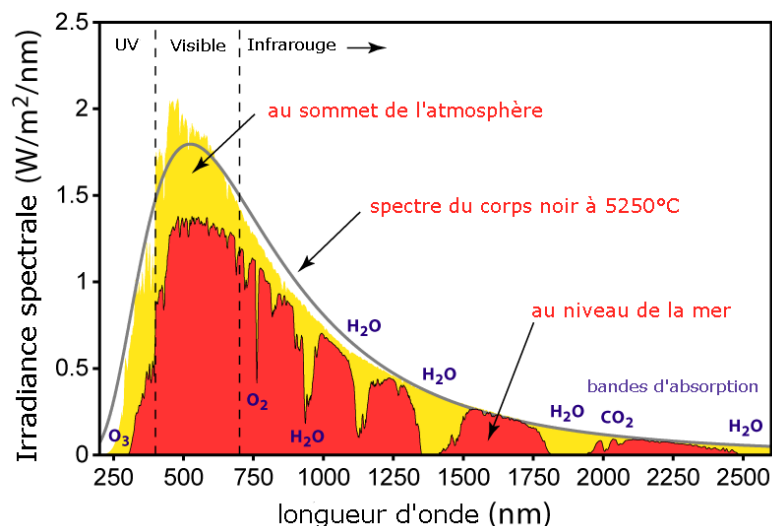


Figure 5: Irradiation du soleil, émission du corps noir théorique et irradiances réelles au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer. Les espèces à l'origine des bandes d'absorption sont indiquées dans leur zone.

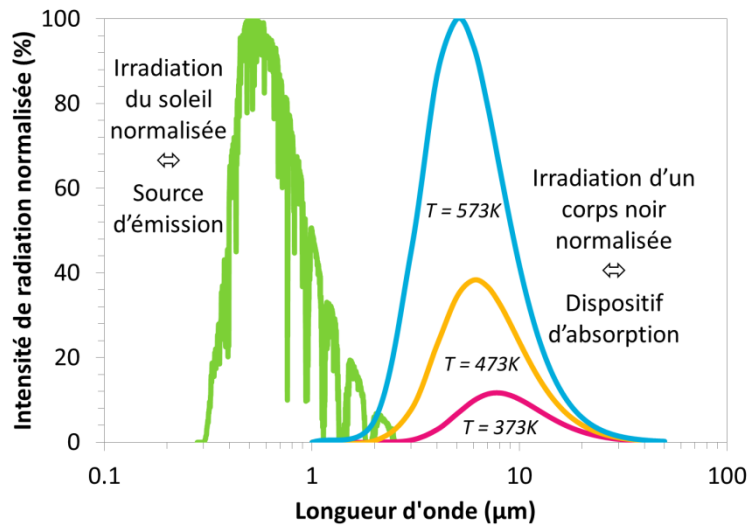


Figure 6: Irradiances normalisées du soleil et de corps noir, à trois températures différentes.

Sur la Figure 6, les irradiances du soleil et des corps noirs à plusieurs températures sont représentées. Le spectre solaire présente plusieurs minima locaux qui, comme mentionné ci-dessus, sont dus à l'absorption du rayonnement par les composants de l'atmosphère. Le spectre s'étend sur une gamme de longueurs d'onde qui dépend de la température. D'après la *loi de Wien* [12], il est possible de montrer que, plus la température est élevée, plus le maximum se décale vers les longueurs d'onde du spectre visible². Il est également remarquable que le spectre solaire et celui des corps noirs à $T=373\text{ K}$, 473 K et 573 K ne se superposent que peu ou pas. C'est cette remarque qui permet d'introduire la notion physique de sélectivité.

B. Optique des films minces, formalisme adapté aux absorbeurs solaires

1. Absorption/réflexion et sélectivité

L'importance des paramètres ε et α a déjà été mentionnée au paragraphe I.B de ce chapitre. En effet, ils influencent directement le rendement (efficacité) du collecteur solaire. Nous allons donc nous attarder sur la définition physique de ces valeurs.

Lors d'une interaction de la lumière avec une surface solide, la lumière peut être réfléchie, transmise ou absorbée. Ces grandeurs sont quantifiées respectivement par la

² Dans (2.5), posons $x = \frac{hc}{k_B \lambda T}$. Le maximum d'émission $\frac{\partial I_{BB}}{\partial x} = 0$ est atteint pour $x_{max} = 4,965$, soit $\lambda_{max} = \frac{hc}{4,965 k_B T} = \frac{2,898 \cdot 10^{-3}}{T}$ (loi de Wien).

Réflectance (R), la Transmittance (T) et l’Absorbance (A). Elles sont toutes les trois dépendantes de la longueur d’onde et de l’angle d’incidence. La diffusion par le solide est comprise dans la réflectance et la transmittance. D’après le principe de conservation de l’énergie, la loi suivante peut être introduite :

$$R(\lambda) + T(\lambda) + A(\lambda) = 1. \quad (2.6)$$

D’après la loi de Kirchhoff [8], issue d’un bilan absorption/émission, où est introduite la grandeur appelée Emittance (E), l’absorbance et l’émittance d’un corps en équilibre thermique sont égales. Dans le langage courant, cette loi peut être traduite par « de bons absorbeurs sont de bons émetteurs ».

$$E(\lambda) = A(\lambda) = 1 - [R(\lambda) + T(\lambda)]. \quad (2.7)$$

Si le solide est opaque, la transmittance est nulle. Ce cas est toujours valable pour les absorbeurs solaires : le substrat étant métallique, il agit comme un milieu absorbant semi-infini, dont la transmittance est nulle. La relation suivante est alors obtenue :

$$E(\lambda) = A(\lambda) = 1 - R(\lambda). \quad (2.8)$$

La notion de sélectivité est introduite dans le cadre des absorbeurs solaires comme résultant de la maximisation de l’absorption de l’énergie solaire, c’est-à-dire dans le domaine défini par les bornes du spectre solaire (0.3 à 2.5 μm) et la minimisation des pertes thermiques, soit dans le domaine défini par l’irradiance d’un corps à la température choisie (à 373K, de 2.5 à 15 μm). Les deux domaines définis par les irradiances respectives ne se superposent pas en première approximation. La longueur d’onde de transition théorique entre ces deux domaines (située à environ 2.5 μm) est appelée longueur d’onde seuil, λ_s . C’est l’existence de cette transition qui permet de créer un matériau sélectif, dont la courbe idéale de réflectance est définie par les conditions suivantes, illustrées graphiquement à la Figure 7.

$$\begin{cases} \forall \lambda \in [0.3 \mu\text{m}; 2.5 \mu\text{m}] : R = 0 \\ \forall \lambda \in [2.5 \mu\text{m}; 15 \mu\text{m}] : R = 1 \end{cases} \quad (2.9)$$

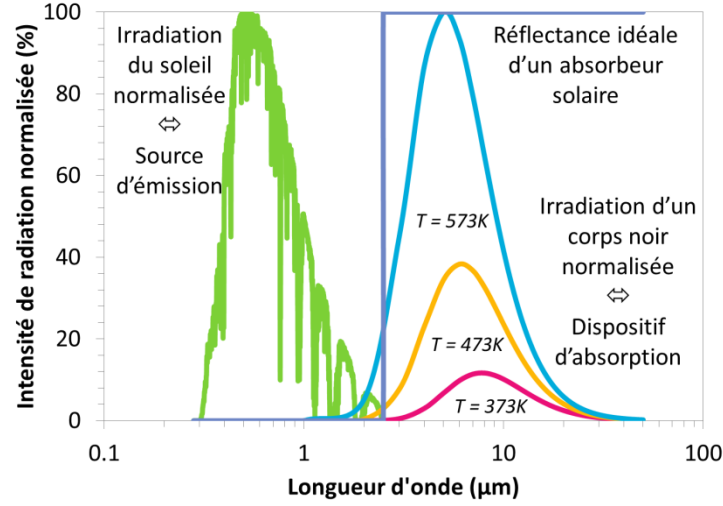


Figure 7: Réflectance idéale d'un absorbeur solaire, visualisée avec les irradiances du soleil et des corps noirs à $T=573\text{K}$, 473K et 373K .

De façon à quantifier la sélectivité, deux paramètres sont introduits : l'absorptivité et l'émissivité. Ces paramètres ont déjà été mentionnés dans le paragraphe I.B, où leur importance vis-à-vis de l'efficacité du collecteur entier a été mise en évidence. Ci-dessous se trouvent les expressions littérales de ces paramètres. Ce sont des moyennes pondérées de l'absorption, respectivement, par rapport à l'irradiance solaire ($B_{\text{soleil}}(\lambda) = I_{IBB,AM\ 1.5}$) et l'irradiance du corps noir de l'absorbeur ($B_{\text{absorbeur}}(\lambda) = I_{BB}(\lambda, T)$).

$$\alpha_s = \frac{\int_0^{\lambda_s} A(\lambda) \cdot B_{\text{soleil}}(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\lambda_s} B_{\text{soleil}}(\lambda) d\lambda}, \quad (2.10)$$

$$\varepsilon_{th} = \frac{\int_{\lambda_s}^{\infty} A(\lambda) \cdot B_{\text{absorbeur}}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_s}^{\infty} B_{\text{absorbeur}}(\lambda) d\lambda}. \quad (2.11)$$

Dans la suite de ce manuscrit, nous nous accorderons avec la communauté du solaire thermique pour renommer *absorbance solaire*, l'absorptivité α_s . L'émissivité ε_{th} peut également être appelée *émissivité thermique*.

2. Fonction diélectrique et modèles d'oscillateurs

a) Fonction diélectrique

La fonction diélectrique ε_d , appelée également permittivité diélectrique, est une grandeur macroscopique décrivant la réponse d'un milieu donné à un champ électrique. Dans un matériau linéaire, homogène et isotrope, la permittivité lie le champ électrique \vec{E} et le champ d'induction électrique³ \vec{D} par la relation linéaire suivante :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_d \vec{E} \quad (2.12)$$

La permittivité ε est une grandeur tensorielle si le matériau n'est pas isotrope. Elle est définie de façon relative par rapport à la permittivité du vide ε_0 , égale à $8,85 \times 10^{-12} \text{ m}^{-3} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^4 \cdot \text{A}^2$.

Dans un matériau réel, la permittivité est toujours complexe car elle traduit également les pertes liées à des mécanismes microscopiques d'absorption. Elle s'exprime donc sous la forme d'une partie réelle et d'une partie imaginaire :

$$\varepsilon_d = \varepsilon'_d + i\varepsilon''_d. \quad (2.13)$$

La partie réelle et la partie imaginaire ne sont pas indépendantes l'une de l'autre mais reliées par les relations de Kramers-Kronig [13].

À partir de la permittivité diélectrique, une autre grandeur peut être définie : l'indice de réfraction.

$$\frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_0} = N^2 \quad (2.14)$$

Etant donné que la fonction diélectrique est une grandeur complexe, l'indice de réfraction l'est aussi :

³ Encore appelé champ de déplacement électrique.

$$N = n + ik. \quad (2.15)$$

On retrouve les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction dans l'expression d'une onde plane électromagnétique :

$$\vec{E}(x, t) = E_0 \vec{e}_0 e^{i(\frac{2\pi}{\lambda}Nx - \omega t)} = E_0 \vec{e}_0 e^{-k\frac{\omega}{c}x} e^{i(n\frac{\omega}{c}x - \omega t)}. \quad (2.16)$$

Dans l'expression du champ électrique, la partie réelle de l'indice de réfraction se retrouve dans la phase de l'onde plane. La partie imaginaire k , aussi appelé *coefficient d'extinction*⁴ intervient dans l'amortissement de l'amplitude de l'onde dans la direction de propagation, ici x . Comme l'intensité de l'onde I est proportionnelle à $\|\vec{E}\|^2$, la loi de Beer-Lambert peut être écrite :

$$I(\lambda) = I_0 \exp(-\alpha(\lambda)x), \quad (2.17)$$

où I_0 est l'intensité initiale de l'onde avant d'entrer dans le matériau, et, α est appelé coefficient d'absorption, qui est lié avec le coefficient d'extinction par :

$$\alpha(\lambda) = \frac{2\omega k(\lambda)}{c}. \quad (2.18)$$

En combinant les relations (2.17) et (2.18), dans une couche d'épaisseur d et d'indice N , on obtient :

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\alpha(\lambda)d = -4\pi \frac{k(\lambda)d}{\lambda}. \quad (2.19)$$

⁴ A ne pas confondre avec \vec{K} , le vecteur d'onde dans le vide, dont l'expression est : $\vec{K} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{x} = \frac{\omega}{c} \vec{x}$, où ω est la pulsation.

Cette relation représente la perte d'intensité relative lorsque la lumière, onde électromagnétique, traverse un matériau absorbant (facteur k). Dans l'expression, le rapport kd/λ peut être identifié. Il faut remarquer que si $k \sim cte$, $\lambda \gg kd$ ($\lambda_{min}=300nm$), en première approximation, le film n'absorbe plus le rayonnement. Par ailleurs, dans ce ratio, seuls k et d sont des paramètres du matériau et seul d est une variable, pour un matériau donné. Dans la fabrication de couches visant à maximiser l'absorption de la lumière, le choix du matériau (et de son coefficient d'extinction k) est donc primordial. D'autre part, une fois le matériau choisi, le contrôle de l'épaisseur de la couche sera crucial.

Pour écrire cette relation, les interférences de films minces n'ont pas été prises en compte. Elles sont cependant d'une grande importance dans la fabrication des couches minces sélectives et permettent également l'amélioration de cette sélectivité. Nous verrons cela au point II.B.3.

b) Le modèle de Drude

Le modèle de Drude est un modèle qui s'applique à un matériau comportant des électrons libres comme un gaz d'électrons libres, inspiré de la théorie de la cinétique d'un gaz parfait. Etant donné que ce modèle est basé sur un modèle d'électrons libres, il est particulièrement utilisé pour modéliser des matériaux conducteurs et principalement les métaux. Il s'oppose par conséquent aux modèles d'électrons liés, comme celui de Lorentz (présenté au paragraphe ci-dessous). Les électrons libres sont ici responsables du comportement optique et sont également à l'origine de la conduction dans le matériau. Le modèle du gaz d'électrons libres implique que les électrons ont une liberté de mouvement oscillatoire et agissent dans la matière comme des molécules de gaz parfait. Ils entrent en mouvement sous l'impulsion d'un champ électrique oscillant, comme par exemple la lumière, et peuvent donc entrer en résonance, selon la fréquence. Lorsque les électrons libres entrent en résonance, ils absorbent le rayonnement incident correspondant à la fréquence de résonance appelée fréquence plasma (f_p) [14]. L'expression de la fonction diélectrique d'un oscillateur classique de Drude est :

$$\varepsilon_d(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + 2i\gamma\omega}, \quad (2.20)$$

où $\omega_p = 2\pi f_p$ est la pulsation plasma et γ est le facteur d'amortissement. Ce facteur est l'inverse du temps de collision moyen des électrons : $\tau = 1/\gamma$. Il est donc directement relié à la notion de conduction dans un métal.

c) *Le modèle de Lorentz*

Ce modèle est basé sur le comportement d'électrons liés à leur noyau et s'applique par conséquent dans le cas de matériaux à caractère diélectrique. Une force de rappel harmonique s'exerce entre l'électron et le noyau correspondant au comportement des électrons dans des matériaux diélectriques, non-conducteurs. C'est donc une analogie avec la mécanique newtonienne du problème masse-ressort, avec un amortissement et une force extérieure [13], s'assimilant à un oscillateur forcé et amorti.

D'après la mécanique classique, l'équation différentielle régissant le mouvement d'un électron lié à son noyau est la suivante :

$$m \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + m\gamma \frac{d\vec{x}}{dt} + m\omega_0^2 \vec{x} = -e\vec{E} = -eE_0 e^{-i\omega t} \vec{e}_x, \quad (2.21)$$

avec m , la masse de l'électron et e la charge élémentaire de l'électron. Dans cette équation, on peut identifier quatre termes. Le deuxième terme du membre de gauche représente l'amortissement dû aux forces visqueuses correspondant ici aux mécanismes de diffusion des électrons. Le terme en dérivée seconde est l'accélération multipliée par la masse. Le troisième terme correspond à la force de rappel élastique où ω_0 est la fréquence de résonance de l'oscillateur⁵, avec $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}}$. Le terme du membre de droite est la force extérieure imposée au système.

La résolution de l'équation pour une force harmonique appliquée donne :

$$\vec{x} = \frac{e\vec{E}_0/m}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}, \quad (2.22)$$

avec $\vec{E}_0 = E_0 \vec{e}_x$. En introduisant le moment dipolaire et la polarisabilité microscopique [13], on peut obtenir l'expression de la fonction diélectrique :

$$\varepsilon_L(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\tilde{\omega}_0^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega} \quad (2.23)$$

où $\tilde{\omega}_0^2 = \omega_0^2 - L\omega_p^2$ et L le facteur d'excentricité (encore appelé facteur de dépolarisation).

Dans les deux modèles précédemment cités, il faut remarquer que les parties réelle et imaginaire de ε sont consistantes avec les relations de Kramers-Kronig. Ces modèles ayant une base physique diffèrent donc des modèles empiriques de fonction diélectrique (comme ceux de Cauchy ou Sellmeier) pourtant largement utilisés dans les modèles ellipsométriques [13].

3. Optique des films minces : interférences et coefficients de Fresnel

Le formalisme de Fresnel permet de décrire l'amplitude (complexe) et l'intensité de la réflexion à chaque interface d'une couche sur un substrat (air/film, film/substrat). En suivant le trajet d'un rayon incident, la Figure 8 montre la génération d'interférences dans le milieu incident à l'issue d'une succession de réflexions/transmissions dans le film mince.

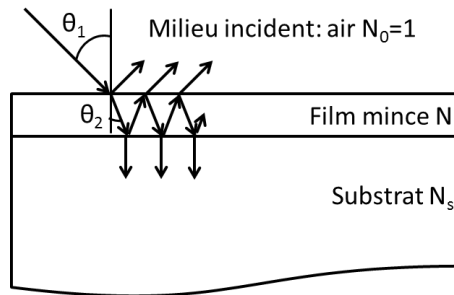


Figure 8: Schéma de la réflexion/transmission dans un film mince d'épaisseur d sur un substrat.

La lumière incidente arrive sur la première interface, la surface du film. Lorsqu'elle atteint cette surface avec un angle θ_1 , une fraction de l'amplitude du champ électrique est réfléchié, d'après la loi de Snell-Descartes selon un angle identique, et l'autre fraction est transmise dans la couche avec un angle θ_2 . On appelle r_{12} et t_{12} les fractions réfléchié et transmise à la première interface (grandeurs complexes). La loi de Snell-Descartes, utilisée ici, établit le lien entre les angles de transmission et de réflexion, θ_1 et θ_2 , avec l'indice de réfraction complexe du matériau.

La lumière transmise va à nouveau rencontrer une interface, l'interface film/substrat. A nouveau, une fraction r_{23} sera réfléchié et une autre sera transmise t_{23} . Au total, l'amplitude

réfléchi à l'interface film/substrat sera proportionnelle au produit $t_{12}r_{23}$ de la transmission de la première interface et de la réflexion de la seconde interface. Théoriquement, ces réflexions se produisent à l'infini dans le film, formant une série de rayons émergeant dans le milieu incident. Le film mince agit donc comme une lame d'air dans un interféromètre, ajoutant un déphasage à chaque passage d'interface. Les intensités des rayons sont gouvernées par les coefficients de Fresnel t et r . Dans le cas d'un champ électrique polarisé perpendiculairement au plan d'incidence (polarisation s), les coefficients de Fresnel s'écrivent de la façon suivante pour l'interface film/substrat :

$$r_s = \frac{N \cos \theta_2 - N_s \cos \theta_3}{N \cos \theta_2 + N_s \cos \theta_3},$$

$$t_s = \frac{2N \cos \theta_2}{N \cos \theta_2 + N_s \cos \theta_3},$$
(2.24)

Dans le cas d'un champ électrique polarisé parallèlement au plan d'incidence (polarisation p), les coefficients de Fresnel s'écrivent

$$r_p = \frac{N_s \cos \theta_2 - N \cos \theta_3}{N_s \cos \theta_2 + N \cos \theta_3},$$

$$t_p = \frac{2N \cos \theta_2}{N_s \cos \theta_2 + N \cos \theta_3}.$$
(2.25)

Pour plus de détails sur la démonstration de ces relations, se référer à [15]. Ces expressions sont valables quel que soit le matériau constituant la lame. La réflectance totale est composée de la somme infinie des amplitudes successives dues à chaque réflexion, soit :

$$r = r_{12} + \frac{t_{12}r_{23}t_{21}e^{2i\delta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{2i\delta}},$$

$$t = \frac{t_{12}t_{23}e^{i\delta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{2i\delta}},$$
(2.26)

où le déphasage δ s'exprime par :

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} N d \cos \theta_2. \quad (2.27)$$

Comme la réflectance R est le carré du module du coefficient de réflexion r , on a :

$$R = |r|^2. \quad (2.28)$$

Dans le cas de la transmittance, un facteur supplémentaire doit être ajouté si $N_s \neq N_0$.

$$T = \frac{\Re(N_s \cos \theta_3)}{\Re(N_0 \cos \theta_1)} |t|^2. \quad (2.29)$$

Dans le cadre de cette thèse, nous calculerons la réflectance et la transmittance théorique de certains multicouches. Cette méthode sera donc appliquée dans ces cas-là.

4. Théories des milieux effectifs

Les théories des milieux effectifs ont été élaborées pour permettre de déterminer les fonctions diélectriques de matériaux composites inhomogènes [16]. Ceci peut servir dans le cas de matériaux dont les phases sont bien distinctes, par exemple dans le cas de nanocomposites qui possèdent une phase constituée de particules métalliques et une autre, servant d'hôte, composée d'un diélectrique.

Cette théorie peut paraître simple aux premiers abords, mais elle peut suffire dans certains cas à approcher une solution valable du problème. Le principe est de calculer la fonction diélectrique d'un matériau fictif dit « effectif » à partir simplement des fonctions diélectriques des phases composant le matériau.

Il existe plusieurs modèles de milieux effectifs plus ou moins adaptés à chaque cas, mais ils proviennent tous des mêmes hypothèses de départ dont la définition d'un champ électrique local en une cavité fictive (sphère de Lorentz) d'où découle l'expression de Clausius-Mossotti [14,15] :

$$\frac{\varepsilon_d - 1}{\varepsilon_d + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum N_j \alpha_j . \quad (2.30)$$

Cette équation a été établie afin de lier les propriétés macroscopiques du matériau, fonction diélectrique ε_d , avec ses propriétés microscopiques, les polarisabilités α_j des constituants. N_j est la concentration en particules j contenues dans la sphère. De cette équation découlent les différents modèles de milieux effectifs.

a) Modèle de Maxwell-Garnett

Parmi les modèles les plus connus, deux modèles permettent de traiter la majorité des cas, le modèle de Maxwell-Garnett et celui de Bruggeman [17,18]. Chronologiquement, le modèle de Maxwell-Garnett fut le premier développé. Il utilise l'expression de Clausius-Mossotti qui lie la permittivité diélectrique macroscopique d'un milieu à la polarisabilité microscopique α_p d'une particule sphérique de rayon a dans le vide. Elle s'exprime dans ce cas de la façon suivante :

$$\alpha_p = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} a^3 \quad (2.31)$$

où ε_l est la fonction diélectrique de la particule sphérique, et le milieu hôte est supposé être le vide ($\varepsilon_h=1$). Les expressions de fonctions diélectriques effectives issues du modèle de Maxwell-Garnett varient en fonction de la manière de considérer l'hôte et les particules [19]. Le choix du matériau hôte en accord avec la composition réelle du matériau étudié est donc important. Dans le cas où l'hôte a pour fonction diélectrique ε_l et les particules ont pour fonction diélectrique ε_2 , l'expression est la suivante :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_1}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_1} = f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}. \quad (2.32)$$

Dans le cas où l'hôte a pour fonction diélectrique ε_2 et les particules ont pour fonction diélectrique ε_1 , l'expression devient :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_1}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_1} = f_1 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}. \quad (2.33)$$

Le paramètre f_i est, dans les deux cas, le facteur de remplissage du matériau i dans le matériau j .

Ces relations (2.30) et (2.31) ne sont pas symétriques selon les fonctions diélectriques qui interviennent. Le résultat de cette formule, la fonction diélectrique effective, dépend donc arbitrairement des matériaux choisis en tant que matrice (hôte) ou particules. Dans le cas où le facteur de remplissage approche notamment 0.5, le modèle n'est donc pas utilisable.

b) Modèle de Bruggeman

Dans un deuxième temps, Bruggeman a proposé un nouveau modèle aboutissant à une formule symétrique, palliant aux problèmes survenant lors de l'utilisation du modèle de Maxwell-Garnett. Celui-ci se base sur une nouvelle hypothèse selon laquelle le bilan de flux électriques entre la matrice et les particules est nul. L'expression de la fonction diélectrique effective du modèle découle de ce bilan [20].

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{eff}} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{eff}} = 0. \quad (2.34)$$

Cette expression est effectivement symétrique et ne dépend donc plus du point de vue adopté quant au choix du matériau hôte. De plus, cette formule peut être étendue à $i > 2$ composants. Soit N le nombre de composants, le modèle de Bruggeman s'écrit alors :

$$\sum_{i=1}^N f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \quad (2.35)$$

En conclusion, chacun de ces deux modèles présente des limites. Mais c'est surtout de par leur simplicité qu'ils sont largement utilisés. On les retrouve, par exemple, dans la

modélisation des propriétés optiques d'une couche de rugosité à l'interface de deux milieux. Dans de tels cas, ces modèles sont parfaitement adaptés.

III. Les modèles d'absorbeurs

Dans le but de produire des absorbeurs solaires efficaces, il faut élaborer un matériau respectant les critères de sélectivité présentés en II.B. Diverses voies, basées sur différents mécanismes qui permettent l'absorption dans la région spectrale visée, peuvent être envisagées pour réaliser cet objectif.

A. Les absorbeurs intrinsèques et le couplage semi-conducteur/métal

Les absorbeurs intrinsèques sont des matériaux très stables, utilisés en couche micrométrique sur un substrat d'une quelconque nature. On ne peut toutefois pas espérer obtenir les propriétés d'un absorbeur idéal avec un matériau pur [21]. La plupart des candidats possèdent des prédispositions à l'absorption sélective. Ces matériaux sont répartis en deux catégories, des métaux de transition dont la fréquence plasma ω_p se situe aux environs de 1 ou 2 μm [7] ou bien des semi-conducteurs dont la largeur de bande interdite (E_g) se situe vers 1.2eV (environ 1 μm) [22].

D'après le modèle de Drude [14], dont l'expression de la fonction diélectrique a été présentée au paragraphe II.B.2.b), la réponse d'un métal est gouvernée par le comportement des électrons libres dès que la fréquence du rayonnement incident est inférieure à la fréquence plasma. Par conséquent, le métal peut absorber très fortement le rayonnement dans une zone spectrale au-delà de la fréquence plasma. La largeur de cette zone dépend de γ (inverse du temps moyen de collision) et, pour la plupart des métaux, cette valeur donne un domaine spectral étroit [7]. Mais le tungstène (W) fait figure de contre-exemple en présentant une absorption optique sur une large gamme spectrale. Il est par conséquent un bon candidat pour absorber sélectivement le rayonnement solaire [7-8].

En ce qui concerne les semi-conducteurs, ils sont de très bons candidats grâce à leur bande interdite (*band gap*) et leur changement de comportement abrupt au-delà de l'énergie de gap. Tous les semi-conducteurs ne sont évidemment pas candidats, le critère réside dans la largeur de bande interdite ainsi que sa longueur d'onde correspondante et dans le fait qu'il

respecte la valeur souhaitée pour la sélectivité ($\lambda_g \sim 2\mu\text{m}$). Parmi les candidats potentiels se trouvent par exemple le silicium ($\lambda_g \sim 1\mu\text{m}$), le germanium ($\lambda_g \sim 2\mu\text{m}$) et le sulfure de plomb ($\lambda_g \sim 3\mu\text{m}$) [7]. Dans un deuxième temps, des semi-conducteurs hautement dopés, de façon à repousser leur fréquence de gap de l'infrarouge vers le proche-infrarouge, environ $2\mu\text{m}$, devenant ainsi de faibles émetteurs et acquérant leur sélectivité [21]. En effet, la longueur d'onde λ_g est reliée à la concentration en atomes dopants activés N_d par la relation :

$$N_d \lambda_g^2 = 4\pi^2 c^2 \varepsilon_{SC} m_e / e^2, \quad (2.36)$$

où ε_{SC} est la fonction diélectrique du semi-conducteur non-dopé, m_e la masse effective des porteurs et e la charge élémentaire de l'électron [25]. Par conséquent, en augmentant la valeur de N_d , la valeur de λ_g aura tendance à se déplacer vers les plus faibles longueurs d'onde. Le dopage élevé d'un semi-conducteur conduit donc à déplacer sa longueur d'onde λ_g vers les plus faibles longueurs d'onde, soit de l'infrarouge vers le visible.

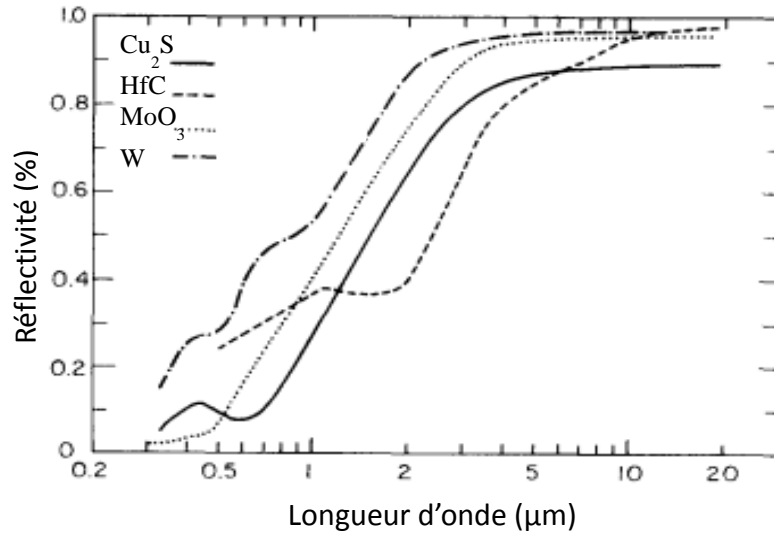


Figure 9: Exemples de courbes de réflectivité d'absorbeurs intrinsèques (HfC, MoO₃, et W) ainsi que le semi-conducteur Cu₂S.

En conclusion, ces matériaux sont sélectifs mais toutefois, naturellement, aucun matériau ne présentera de sélectivité idéale (Figure 9). D'autres mécanismes doivent être couplés pour obtenir ce comportement, comme l'application d'une couche antireflet ou l'ajout d'une structure géométrique sous-jacente.

B. Les multi-couches métal/diélectrique

Ces empilements destinés à réaliser des absorbeurs solaires sont réalisés sur le principe physique d'interférence dans une multi-couche. La sélectivité de l'empilement est générée grâce à une alternance de couches, schématisées à la Figure 10 [22].

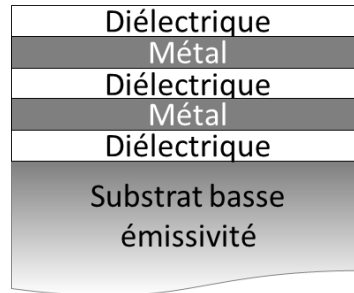


Figure 10: Schéma d'un empilement métal/diélectrique pour absorbeurs solaires.

Chaque couche présente une épaisseur faible, surtout dans le cas des couches métalliques, où celles-ci doivent avoir une épaisseur d'environ 5nm afin d'être semi-transparentes à la radiation incidente [21]. Chacune des couches joue un rôle dans la détermination de la courbe de réflectance associée. Par exemple, l'épaisseur de la couche diélectrique centrale va être le principal paramètre, qui décalera le minimum de la réflectance vers le rouge ou le bleu. Le couple métal/diélectrique supérieur fonctionne comme un revêtement anti-réfléchissant permettant d'accentuer l'absorption dans le visible. De telles propriétés de multi-couches sont modélisables et ont été publiées pour des matériaux comme $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ [26] ou $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ [27].

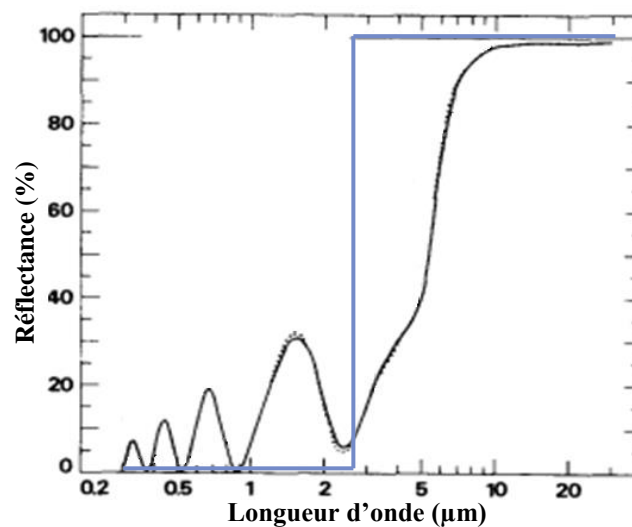


Figure 11: Courbe de réflectance théorique d'un multicouche $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, illustration inspirée de [26].

C. Texturation de surface pour le piégeage optique

Une façon de réaliser des absorbeurs solaires est d'utiliser une texture dont l'échelle est choisie pour discriminer les fronts d'onde en fonction de leur longueur d'onde (Figure 12). Ce mode de piégeage a très vite été mis en évidence comme étant un bon candidat à la sélectivité. Malgré les difficultés à obtenir un absorbeur dont la sélectivité correspond exactement à celle énoncée au paragraphe II.B et à la Figure 12, de nombreux groupes de recherche ont tenté de réaliser de tels absorbeurs. Cette façon de procéder implique le choix d'un matériau qui présente déjà une certaine sélectivité, même légère au départ. Les matériaux typiques utilisés sont donc ceux présentés au paragraphe III.A, avec en tête de file, le tungstène, surtout pour sa faible dégradation à haute température. La texturation de surface ne crée pas la sélectivité, elle l'augmente et l'intensifie.

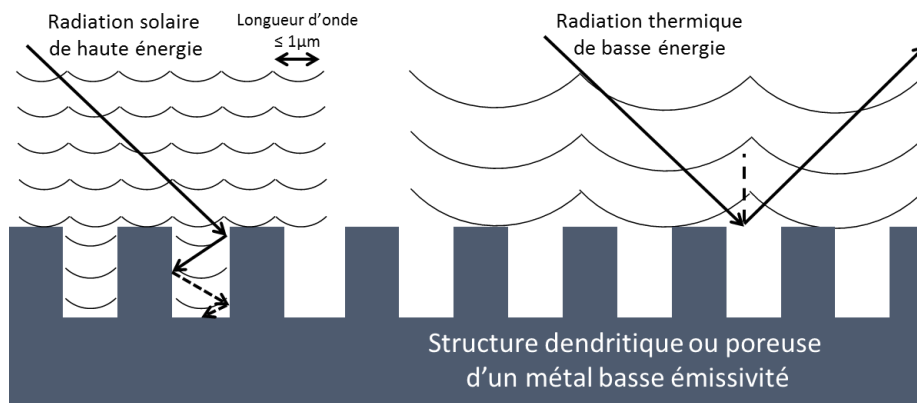


Figure 12: Schéma de la discrimination des fronts d'onde, en fonction de leur énergie sur une surface texturée, inspiré par [23].

Le principe est basé sur les réflexions multiples des fronts d'onde sur les aspérités de la surface texturée, en choisissant un matériau dont la réflectivité est déjà propice à la sélectivité (tungstène [11-12], molybdène [30]). Du point de vue de l'optique géométrique, un schéma que l'on retrouve dans la revue de Lampert [21] permet de mieux comprendre le phénomène (Figure 13). Une analogie connue du grand public à ce comportement est les dispositifs « anti-bruit », dont les studios d'enregistrement, par exemple, sont équipés. Les dalles composant les murs comportent des aspérités dont la taille est choisie pour ne piéger que les ondes sonores ($20\text{ Hz} < f_{\text{son}} < 20000\text{ Hz}$). C'est ainsi que la sensation de confinement est créée pour les personnes se trouvant dans ce genre de pièces.

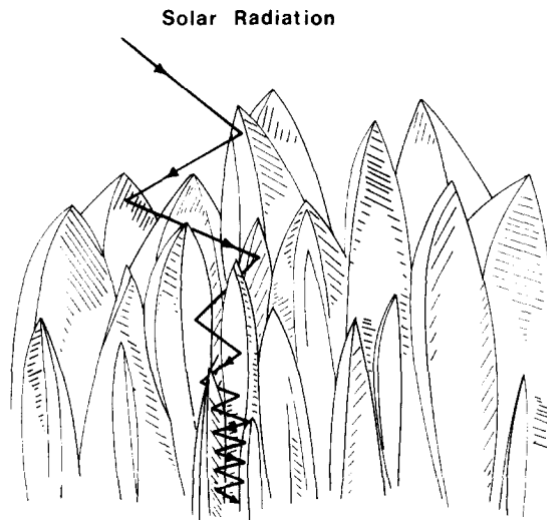


Figure 13: Représentation schématisée de réflexions multiples sur une structure dendritique, obtenue par exemple par CVD [21].

Un calcul simple de première approximation, détaillé dans la référence [7], permet de calculer la fraction de lumière piégée par la structure.

Soit un matériau dont la réflectance, à une longueur d'onde donnée, est égale à 0.5. Après trois réflexions sur les parois de la structure, d'après (2.6), l'absorption sera égale à : $\alpha = (1-R)^3 = 0.88$. Après cinq réflexions, $\alpha = 0.97$. C'est ce phénomène de réflexions multiples qui entraîne la création d'un piège à lumière.

Selon les textures proposées, la sélectivité peut devenir directionnelle. C'est le cas par exemple de surfaces présentant des vagues [31] ou une structure en créneaux [24], équivalents à une structure photonique à une dimension. La différence est notable dans les mesures de réflectivité spéculaire ; souvent la réflectivité spéculaire peut être diminuée, sans que toutefois la réflectivité hémisphérique totale le soit. Il est donc primordial d'utiliser la mesure de réflectivité totale comme outil de discrimination. D'autre part, ces structures sont périodiques et permettent l'absorption de la lumière dont la longueur d'onde est de la même taille que la période [21]. L'amélioration de l'absorbance solaire est donc réalisée localement sur le spectre de réflectance. Pour améliorer de façon globale l'absorbance, la totalité du spectre de réflectance dans la gamme UV-visible ($0,2\mu\text{m} < \lambda < 1\mu\text{m}-2\mu\text{m}$) doit être abaissée. Pour cela, une méthode de texturation permettant une distribution de tailles de motif est une stratégie payante. On appelle cette voie la texturation aléatoire. Différentes façons sont utilisées dans la littérature pour obtenir de telles structures. Des exemples typiques sont les structures dendritiques [32], en aiguilles [33] ou microporeuses [29] (Figure 14). Celles-ci sont réalisées par voie humide, sèche et sous vide (chimique ou physique).

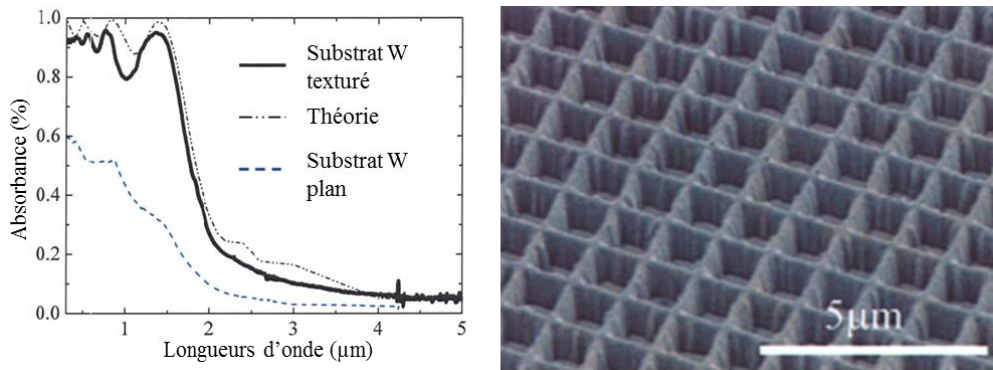


Figure 14: Courbes de réflectance de substrats de tungstène plan et texturé, mesurées et simulées ainsi que l'image MEB (microscopie électronique à balayage) de la structure correspondante [29].

D. Les composites métal/diélectrique

Les composites métal/diélectrique sont des couches minces présentant une hétérogénéité dans la composition. Ce sont souvent des particules métalliques incorporées dans une matrice diélectrique. Il existe deux façons d'absorber la lumière dans la région UV-visible-NIR grâce à des revêtements composés de particules nanométriques : par diffusion réflexive ou par diffusion résonnante [21]. Pour la première voie, il s'agit uniquement de mécanismes purement géométriques impliquant les particules métalliques (ou semi-conductrices) intégrées dans une matrice diélectrique. Les réflexions multiples entre la dispersion des particules permettent d'obtenir la sélectivité. Dans le cas d'une diffusion résonnante, à la fois la taille et les propriétés optiques des composants (matrice et particules) sont des paramètres clés quant à l'obtention de la sélectivité. Cette hétérogénéité de composition confère à la couche une forte absorption dans le domaine UV-visible-NIR mais également une transparence dans l'IR, qui lui permet, si elle est déposée sur un substrat métallique à basse émissivité, d'être un très bon candidat en tant qu'absorbeurs solaires [34].

Ces matériaux absorbants sont constitués de très fines particules de métal incorporées dans une matrice diélectrique/céramique. Ce composé est appelé cermet (Figure 15). Ils peuvent aussi être formés d'oxydes poreux imprégnés par un métal comme par exemple la pigmentation d'alumine issue d'anodisation [35], être synthétisés par voie sol-gel créant une matrice oxyde contenant un élément conducteur [36] ou bien par dip-coating [37]. De nombreuses compositions ont déjà été publiées dans la littérature comme W-Al₂O₃ [38,39], Ni-SiO₂ [40], Ni-Al₂O₃ [41–43], inox-nitride d'inox [44], Cr-Cr₂O₃ [45] ou bien Al-AlN et autre composés à matrice AlN [46–48].

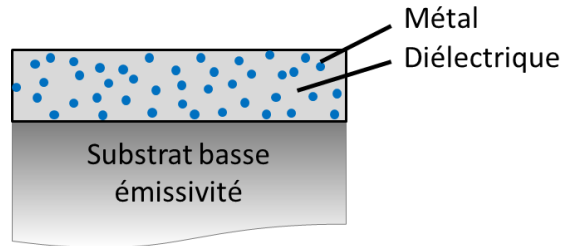


Figure 15: Schéma d'une couche nano-composite.

Dans le cas de ces couches hétérogènes, utilisées seules sur un substrat basse émissivité, les performances optothermiques sont relativement faibles ($\alpha < 90\%$). Pour améliorer l'absorbance solaire, ces couches nano-composite sont utilisées en tandem avec une couche anti-réfléchissante. Globalement, l'anti-rélecteur est un matériau déposé en couche mince dont la partie réelle de l'indice de réfraction est inférieure à celle de la couche sous-jacente. C'est cet effet qui lui confère son pouvoir anti-rélecteur. Le système couche mince nano-composite/couche anti-réfléchissante est appelé *absorbeur tandem*. Bien entendu, chacune des parties de l'absorbeur tandem peut être divisées en sous-couches, tant que les couches choisies respectent le critère présenté ci-dessus. Par exemple, des multi-couches présentant plusieurs couches cermet, mais dont la teneur en métal varie avec leur position dans l'empilement, peuvent être de très bons candidats à la sélectivité [49] (Figure 16a). L'alternative directe au multicouche est la couche gradient, dont la teneur en métal varie de façon continue en fonction de l'épaisseur [50] (Figure 16b).

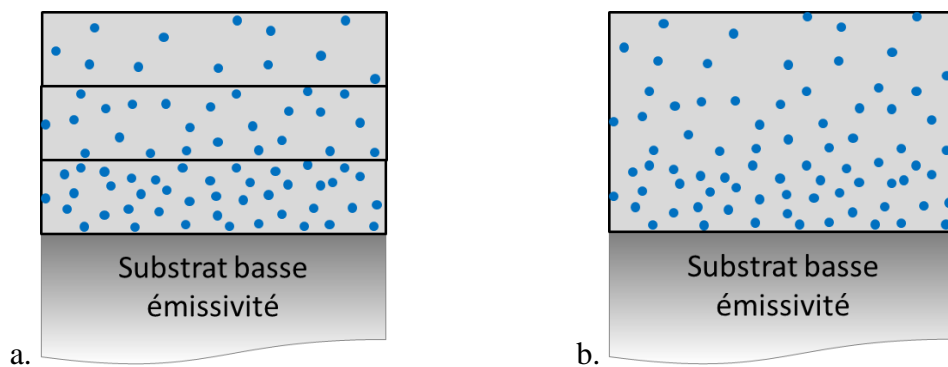


Figure 16: Schéma de couches nano-composite dans deux configurations a. multi-couche b. couche gradient.

IV. Méthodes de fabrication

Plusieurs méthodes de fabrication de couches peuvent être utilisées pour produire des absorbeurs solaires sélectifs. Selon les matériaux envisagés, toutes les techniques de dépôt ne peuvent pas être employées. Les techniques adaptées pour les dépôts nanostructurés se classent en deux familles : les voies sous vide et les voies humides ou atmosphériques. Dans

cette partie, nous allons brièvement exposer quelques techniques qui se retrouvent régulièrement dans la littérature ainsi que leur capacité à réaliser des dépôts comportant une nanostructure.

A. Sous vide

Les procédés de dépôts par voie physique sous vide (PVD : Physical Vapour Deposition) sont très courants dans le domaine des couches minces. Plusieurs types existent, mais la pulvérisation cathodique est le plus représenté. Le principe de base consiste à éjecter des atomes d'un matériau cible pour les déposer à la surface d'un échantillon et ainsi le recouvrir d'un film mince. L'épaisseur de ce film peut varier de quelques nanomètres à quelques micromètres. Au-delà, des problèmes d'adhérence dus aux contraintes induites dans le film lors de la croissance peuvent apparaître. Pour activer ce procédé, seules des propriétés physiques interviennent.

Le principe général consiste à éjecter des éléments contenus dans une cible, matériau à évaporer ou sublimer pour recouvrir un substrat, atome par atome. Une source électrique de haute énergie est utilisée pour appliquer une différence de potentiel U entre la cathode (la cible) V_c et le substrat V_{sub} , avec :

$$U = V_{sub} - V_c . \quad (2.37)$$

La différence de potentiel permet d'ioniser les atomes constituant l'atmosphère de la chambre, souvent de l'argon. Les atomes sont ainsi accélérés par la différence de potentiel et heurtent la cible en éjectant les atomes de celle-ci. Ceux-ci sont expulsés de la cible et sont libres de se mouvoir dans la chambre de dépôt. Ces atomes se déposent sur la première surface rencontrée, le substrat ou toutes autres parois. Dans une première approximation, la pulvérisation des atomes d'une cible s'effectue sans direction privilégiée. L'utilisation de gaz neutre ionisant à base d'atomes lourds permet de maximiser l'éjection d'atomes de la cible [51,52].

Parmi les procédés PVD, la différence provient principalement de la vitesse de déposition. Dans le cas des absorbeurs solaires, une nanostructure due à une hétérogénéité de phase doit croître. Dans notre cas, nous nous contenterons d'agir avec une vitesse de dépôt

relativement faible afin de fournir suffisamment d'énergie à la couche pour cristalliser, mais sans excès pour ne pas cristalliser entièrement. C'est pourquoi la pulvérisation cathodique magnétron est le procédé sous vide le plus adapté.

1. Pulvérisation cathodique magnétron

Les magnétrons ont été introduits dans les années 1970 pour améliorer le taux de déposition de la PVD classique [51,53,54]. Le principe réside dans l'ajout d'aimants sous la cible, créant ainsi un champ magnétique, qui va confiner les espèces chargées négativement (les électrons) aux abords de la cible.

Les électrons sont légers et possèdent une grande énergie cinétique (de centaines d'eV au keV). Ils servent à ioniser le gaz de l'atmosphère et permettent donc de maintenir l'ionisation du gaz, spécialement aux abords du matériau à pulvériser. Les ions argon sont très lourds et plus lents. Leur charge positive implique qu'ils soient attirés par le champ électrique vers la cible, dont le potentiel V_c est négatif. Ce phénomène est appelé bombardement de la cible. Si les ions impactent la cible avec une certaine énergie cinétique E_c suffisante, l'interaction provoque l'éjection de la matière contenue dans la cible, parmi d'autres mécanismes (implantation de l'atome, émission d'un électron secondaire ou réflexion élastique à la surface de la cible) [51]. Le taux de pulvérisation (nombre d'atomes éjectés par rapport au nombre d'atomes incidents) est proportionnel à l'énergie cinétique des ions incidents. Ainsi, si E_c n'est pas suffisamment importante pour dépasser le seuil de cohésion du matériau, l'ion peut rebondir à la surface de la cible (collision élastique), être absorbé dans le réseau cristallin de la cible (implantation de l'ion) et arracher un électron d'un atome de la surface (émission d'un électron secondaire).

L'ajout du magnétron permet de confiner les électrons dans le champ magnétique et donc de maximiser l'ionisation du gaz argon près de la cible. Si la quantité d'ions argon augmente, le bombardement de la cible est plus important. C'est cette augmentation qui rend la pulvérisation cathodique magnétron plus efficace et qui lui confère un meilleur rendement. La pulvérisation cathodique magnétron implique toutefois une usure préférentielle de la cible sous la zone de confinement des électrons. L'usure est donc inhomogène et provoque des pertes de matières sur les cibles planaires.

2. La pulvérisation cathodique en mode réactif

Pour créer une couche céramique, plusieurs méthodes peuvent être envisagées : la pulvérisation d'un composé métallique avec apport d'un réactif par voie gazeuse ou bien la pulvérisation d'un composé céramique directement. Dans le second cas, deux situations sont à différencier selon que la cible est conductrice ou non. Si la cible est conductrice, la pulvérisation pourra se faire de façon « classique », exactement comme pour la pulvérisation cathodique d'une cible conductrice. Si la cible n'est pas conductrice (matériau diélectrique), une pulvérisation à décharge radiofréquence sera employée afin de pulvériser directement le composé céramique.

Dans le cadre de cette thèse, la pulvérisation cathodique en mode réactif a été employée. En effet, celle-ci permet une flexibilité au niveau des paramètres d'élaboration de la couche, mais surtout elle donne une grande latitude d'exploration des domaines de composition des céramiques (teneur en non-métaux).

Lors de la variation du débit de gaz réactif, la stœchiométrie de la céramique va varier et induire divers degrés d'enrichissement en éléments réactifs. Ainsi, les compositions obtenues évolueront-elles d'un composé conducteur (métal, semi-conducteur) vers une céramique stœchiométrique par simple incorporation de non-métaux (O, N, C, S, ...) [55]. Par ailleurs, l'augmentation du débit de gaz réactif soumettra les paramètres non-régulés du procédé à la réactivité du système gaz-cible.

Si le système est peu réactif, l'évolution des paramètres tels que, par exemple, le potentiel de la cathode ou la pression partielle en gaz réactif, est réversible en tout point, c'est-à-dire que le phénomène d'hystérésis n'existe quasiment pas. Par contre, dans le cas d'un système fort réactif, des instabilités existent lorsque le débit atteint une valeur transitoire entre le régime de pulvérisation métallique et la pulvérisation de composé (formation d'une couche diélectrique à la surface de la cible par absorption d'atomes de gaz réactif). Ce comportement produit une hystérésis, dont un schéma est exposé à la Figure 17, qui est dû au temps de désorption en gaz des parois.

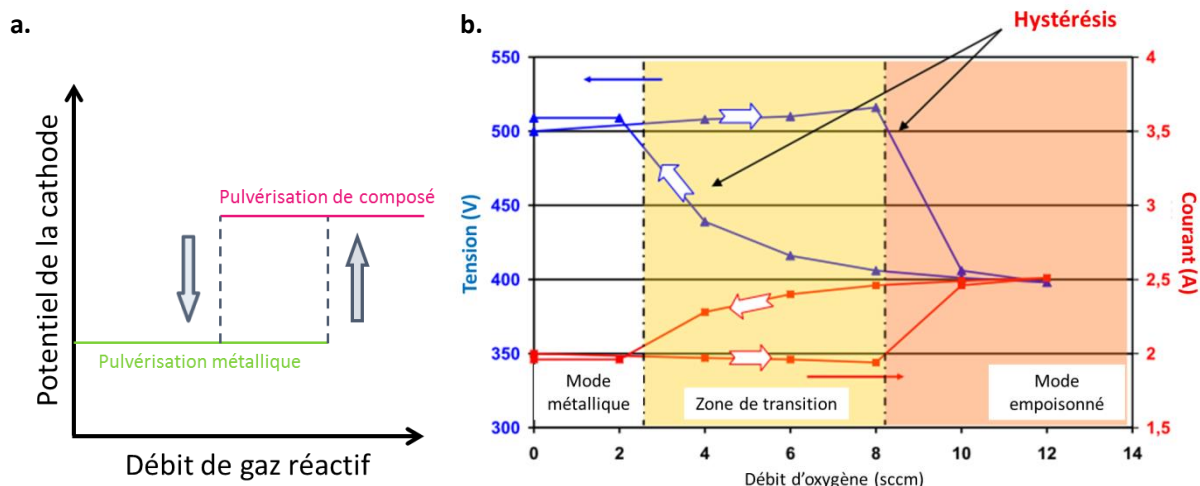


Figure 17: a. Schéma de l'évolution du potentiel de la cathode V_c en fonction du débit gazeux (inspiré par [56]). b. Exemple d'hystérésis enregistrée sur une cathode de titane métallique sous atmosphère Argon + Oxygène [57].

Les trois régimes cités ci-dessus sont bien identifiables sur le schéma, à savoir le régime de pulvérisation métallique, le régime de pulvérisation de composé et la transition entre ces deux régimes. La transition est un phénomène abrupt qui, suite à l'augmentation du débit de gaz réactif, peut provoquer une diminution du potentiel de la cible (cas du TiO_2 présenté à la Figure 17) ou une augmentation du potentiel de la cible. L'émission d'électrons secondaires peut être plus importante pour un oxyde métallique que pour un métal. Comme les électrons sont à l'origine de l'entretien du plasma par l'ionisation des ions argon, le potentiel de la cible peut baisser du fait de l'émission de ces électrons secondaires. Toutefois, si l'on observe une augmentation du potentiel, l'explication réside dans l'augmentation de l'impédance de la cible par la formation d'une couche d'oxyde. Ces deux phénomènes apparaissent lors de l'adsorption d'atomes réactifs à la surface de la cible et entrent en concurrence, l'un tendant à diminuer le potentiel de la cathode (émission d'électrons secondaires), l'autre tendant à l'augmenter (augmentation de l'impédance de la cible). Selon la nature du métal composant la cible, un phénomène l'emportera sur l'autre. En parallèle à l'évolution de la stœchiométrie de la couche, la structure cristalline de la couche peut également évoluer. Certains modèles permettent d'en envisager la teneur [58,59].

Dans le cadre de cette thèse, la pulvérisation cathodique en mode réactif est employée pour réaliser des dépôts de couches minces d'oxydes. Toutefois, une optimisation du procédé sera nécessaire dans le but d'obtenir une couche cermet, telle que décrite au paragraphe III.D.

B. Atmosphérique – voie humide et chimique

Dans cette partie, trois techniques de production par voie humide vont être brièvement présentées, parmi beaucoup d'autres. Etant donné que la voie humide n'a pas été utilisée dans cette thèse, seules les techniques les plus courantes seront exposées.

1. Electrodeposition

L'électrodeposition est couramment utilisée dans l'industrie pour produire par exemple des feuilles minces de métal comme le cuivre. Elle peut être utilisée également pour produire des absorbeurs solaires. Deux étapes sont alors nécessaires. Les conditions de production de la couche céramique peuvent être contrôlées via la nature de l'acide utilisé, sa concentration et le courant appliqué [60,61].

La première étape consiste en la création d'un matériau poreux en surface d'un métal. Dans le cadre des absorbeurs solaires, l'un des substrats usuels est l'aluminium. Il est généralement utilisé pour faire croître de l'alumine par électrochimie à sa surface (après attaque acide pour supprimer l'oxyde natif en surface). Dans le cas de l'aluminium, cette étape est analogue à une anodisation. Elle est menée en milieu acide (échange de protons) et met en jeu une réaction d'oxydo-réduction (échange d'électrons). Un schéma du système est présenté à la Figure 18.

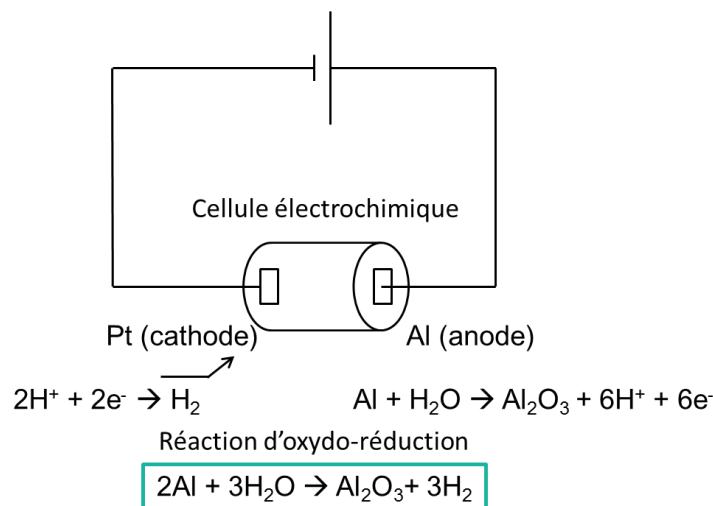


Figure 18: Schéma de l'anodisation de l'aluminium.

L'alumine croît alors sur le substrat d'aluminium. Celle-ci possède une microstructure très particulière et présente une porosité ouverte cylindrique formant un réseau en nid d'abeille.

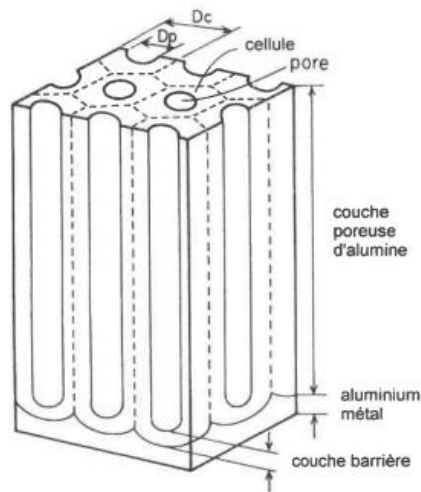


Figure 19: Schéma de quelques pores d'alumine, produits par anodisation.

Cette porosité ouverte est au cœur de l'intérêt de cette première étape puisque les pores peuvent alors être remplis par diverses espèces, dont des espèces métalliques. Cette seconde étape s'appelle la coloration, faisant allusion au fait que les pores ont une couleur iridescente et peuvent prendre un tout autre aspect après cette étape. On retrouve ici la microstructure cermet (matrice oxydée, particules métalliques) bien connue maintenant.

Un métal typiquement utilisé est le nickel car il présente les bonnes caractéristiques d'absorption dans la gamme UV-visible, telles que présentées ici [7,62]. Pour incorporer le métal dans les pores, une différence de potentiel est appliquée entre l'aluminium anodisé et une électrode de nickel. La solution, l'électrolyte, contient des ions métalliques, ici du sulfate de nickel. Le nickel va alors se déposer sur l'électrode d'aluminium et combler les pores d'alumine. Grâce à ce processus, il est donc possible de créer des absorbeurs solaires.

2. Spin-coating

La technique du spin-coating est la plus employée des techniques par voie humide dès lors que l'objectif est de réaliser des couches minces, lisses, sur substrat plan. Le principe est de préparer une solution contenant l'espèce à déposer en suspension dans un ou des solvants. Une goutte généreuse est déposée au centre du substrat. Après la mise en rotation du substrat, la force centrifuge générée par la rotation éjecte le liquide vers l'extérieur du substrat. Une fine couche adhère néanmoins au substrat. Une fois le dépôt réalisé, une étape d'évaporation des solvants est ajoutée. Il s'agit souvent d'un recuit permettant de vaporiser le solvant. Ne persiste sur le substrat que l'espèce solide désirée, sous forme cristallisée ou amorphe.

Dans le cas des absorbeurs solaires, cette technique est très souvent utilisée afin d'obtenir des cermets [63]. A partir d'une solution où des particules d'oxyde et des particules métalliques sont incorporées, des couches minces sélectives peuvent être synthétisées. Dans les publications de T. Boström [64–66], une application de la technique spin-coating est présentée. En utilisant une solution comportant des nanoparticules de nickel et d'alumine sur un substrat d'aluminium, un absorbeur solaire de type cermet présentant les performances suivantes a été obtenu : $\alpha=93\%$ et $\epsilon=4\%$ [41]. Ce résultat compte parmi les meilleurs pour un empilement de deux couches.

3. Dip-coating

La technique de dip-coating est une méthode simple et efficace pour créer des couches minces. Elle ne nécessite aucune instrumentation complexe (pas de vide etc.). C'est pourquoi elle est également facilement applicable à grande échelle.

La technique de dip-coating implique un revêtement de l'ensemble de la pièce, dans le cas d'un substrat plan, sur ses deux faces, en une seule passe. Cette technique permet également le revêtement de pièces de forme 3D complexes.

Dans son principe, une pièce/un substrat à revêtir est plongé dans une solution contenant, comme dans le cas du spin-coating, une suspension dans un solvant de particules à déposer. Habituellement la pièce à revêtir est plongée verticalement dans le bain puis en est retirée à vitesse constante. Les étapes sont les suivantes : immersion, formation de la couche humide, évaporation des solvants.

Dans le cas des absorbeurs solaires, cette technique a été utilisée pour déposer des oxydes à base cuivre, par exemple [37,67]. Cette technique s'avère performante au niveau des couches produites puisqu'elles présentent une bonne résistance au vieillissement [68].

V. Etat de l'art des performances des différents types d'absorbeurs

Dans ce paragraphe seront présentés les meilleurs absorbeurs dont les propriétés ont été publiées. A titre de comparaison, différentes catégories seront distinguées : les monocouches (incluant les gradients de composition), les multi-couches et les absorbeurs présentant une forme de texturation.

A. Monocouche et gradient de concentration en métal

Les absorbeurs monocouches ont été les premiers à être développés avec les couches « noires », chrome noir [69], nickel noir [70,71], obtenues par voie chimique. L'approche par nano-composite a été envisagée dans un second temps. A ce moment, le vocabulaire employé faisait état de « petites particules ». Aujourd'hui, elles ont été assimilées à des nanoparticules métalliques. Les couches nano-composites sont majoritairement obtenues par pulvérisation cathodique en mode réactif ou par anodisation/coloration, sur des substrats d'aluminium. L'électrodéposition présente également de bons candidats au niveau des performances.

Les meilleurs échantillons cermet sont majoritairement composés de nanoparticules incorporées dans une matrice diélectrique, mais peuvent aussi se présenter sous la forme d'un gradient, surtout lorsqu'il est question de monocouches. Ce type de couches a déjà été présenté au paragraphe III.D.

Dans le Tableau 1, une récapitulation des performances d'absorbeurs solaires monocouches est présentée. Elle répertorie les meilleures valeurs de l'absorbance solaire et de l'émissivité thermique atteintes en différenciant les compositions des couches et les méthodes de dépôt. La liste n'est pas exhaustive mais donne une très bonne vision du domaine. Dans ce tableau, il est à noter que la plupart des performances obtenues grâce à des monocouches l'ont été au début des recherches menées sur les absorbeurs solaires et datent donc des années 70-80. Les valeurs d'émissivité sont indiquées pour une température de 100°C, sauf contre-indication.

Composition	Techniques de dépôt	α (%)	ε (%)	Références
Ni-Al ₂ O ₃	Electrodéposition	93	13	[66]
Ni-Al ₂ O ₃	Electrodéposition	96	20	[26]
Ni-Al ₂ O ₃	Pulvérisation cathodique RF	94	7	[72]
Ni-Al ₂ O ₃	Electrodéposition	85	8	[62]
Ni-Al ₂ O ₃ (gradient)	Evaporation	94	10	[7]
Ni-NiO _x (gradient)	Pulvérisation cathodique en mode réactif	96	10	[73]
Nickel noir	Pulvérisation cathodique en mode réactif	95	13	[74]
Ag-Al ₂ O ₃	Evaporation	70	10	[23]

Cu-Al ₂ O ₃	Pulvérisation cathodique	90	4.5	[75]
Au-Al ₂ O ₃	Pulvérisation cathodique	95	2.5	[75]
Ni-MgF ₂ (gradient)	Evaporation	96	13	[76]
W-Al ₂ O ₃	Pulvérisation cathodique RF	96	16 (350°C)	[22]
Mo-Al ₂ O ₃	Pulvérisation cathodique RF	96	10	[77]
CrN-Cr _x O _y	Pulvérisation cathodique en mode réactif	93	7	[78]
Cr-Cr ₂ O ₃	Pulvérisation cathodique RF	92	8	[79]
Chrome noir	Electrodéposition	97	12	[80]
Au-MgO	Pulvérisation cathodique RF	93	9	[79]
TiN _x O _y	Evaporation	85	5	[81]
Pt-Al ₂ O ₃	Pulvérisation cathodique RF	95	10	[82]
Acier inox-C (gradient)	Pulvérisation cathodique	92	4	[83]

Tableau 1: Performances optiques d'absorbeurs solaires monocouches représentant l'état de l'art [31]. Sauf contre-indication, les valeurs de ε sont données à T=100°C.

B. Multi-couches

Les multicouches sont utilisées pour approximer un gradient d'indice de réfraction. Plusieurs tentatives ont été menées avec différentes compositions. Dans le Tableau 2, sont présentées les performances des meilleurs absorbeurs dont les propriétés ont été publiées. Ils sont composés de deux ou trois couches cermets, surmontées d'une couche anti-réfléchissante. Globalement, les propriétés sont améliorées par rapport aux monocouches.

Composition	Techniques de dépôt	α (%)	ε (%)	Références
Al-AlN	Pulvérisation cathodique en mode réactif	96	5	[48]
Ni-NiO	Pulvérisation cathodique en mode réactif	97	5	[49]
Ni-SiO ₂	Co-pulvérisation	96	14	[40]
Ti-TiN _x O _y	Pulvérisation cathodique en mode réactif	95	5	[84]

Tableau 2: Performances optiques d'absorbeurs solaires multi-couches représentant l'état de l'art.

La simulation des propriétés optiques des multi-couches à partir des indices optiques peut servir à améliorer l'absorbance solaire et l'émissivité thermique des empilements d'absorbeurs solaires. En utilisant la simulation, basée sur les modèles de milieux effectifs présentés en II.B.4, il est possible de déterminer l'épaisseur optimale et la proportion idéale de métal dans chaque couche. En effet, Farooq et Hutchins ont pu déterminer que le nombre optimal de couches nécessaires à la production d'absorbeurs est égal à 4, ceci en optimisant la teneur en métal ou le nombre de couches et leur épaisseur respective [85]. Grâce à l'optimisation théorique, un absorbeur ayant les propriétés suivantes $\alpha=97,7\%$ et $\varepsilon=2,3\%$ pourrait être réalisé. Ces propriétés sont optimisées via la minimisation des interférences constructives dans les couches. Pour un système de N couches dont l'épaisseur totale est fixée à 200 nm, des interférences destructives et constructives apparaissent, malgré les légères variations d'indice entre les matériaux composants le système. Cela permet de mettre en avant le rôle d'une optimisation de l'épaisseur de chacune des couches composant le système, pour ainsi minimiser les interférences constructives et par conséquent la réflectance totale du système. A l'issue de leurs simulations, à épaisseur constante et teneur en métal fixée dans chaque couche, un optimum concernant le nombre de couches est déterminé égal à 4 couches. Au-delà, l'absorbance reste constante, voire même régresse. Ainsi, pour réaliser un empilement absorbant optimal, il faut à la fois respecter le critère de gradient d'indice, énoncé au paragraphe III.D, mais également d'optimiser le nombre de couches composant le système, leurs épaisseurs et leurs teneurs en métal afin de minimiser les interférences constructives dans l'empilement.

Les absorbeurs solaires commerciaux pour panneaux solaires fonctionnant à moyenne température sont tous composés de multicouches. Dans le Tableau 3 se trouvent les performances d'absorbeurs solaires commerciaux actuellement produits. Certaines compositions commerciales ne sont pas disponibles, le nom commercial est donc affiché. Plus d'informations sur ces revêtements peuvent être trouvées dans [86].

Compagnie	Revêtement (si connu)	α (%)	ε (%)	Références
Alanod Solar	Sunselect (CrN-Cr _x O _y)	93	4	[87]
Innosolar (anc. Bluetec)	Eta +	95	5	[88]
AlmecoSolar	TiNO _x	95	4	[89]
S-Solar (anc. Sunstrips)	Ni-NiO _x	96	10	[90]
Plasma-Macedonia	TiC/TiO _x N _y /AlN	95	5	[91]
Viessmann	a-C:H/Cr	92	8	[92]
Schott	ALUXID	95	5	[93]
Arcéo Engineering	Solarcéo (Ni-NiCrO _x)	95	5	[94]

Tableau 3: Performances d'absorbeurs solaires multi-couches commercialisés (tableau adapté et mis à jour à partir de [86]).

C. Texturation

Comme présenté au paragraphe III.C, la texturation est une voie permettant de piéger le rayonnement à certaines longueurs d'onde qui sont liées à la taille du motif. Par texturation est entendu toute surface non plane dont la surface développée est largement supérieure à la surface exposée et dont la rugosité latérale atteint une taille suffisamment grande que pour approcher les longueurs d'onde à piéger (spectre solaire : $0,3 \mu\text{m} < \lambda < 2,5 \mu\text{m}$). La taille du motif est un critère très important puisqu'elle impacte directement l'absorbance solaire et peut, si elle est trop grande, détériorer l'émissivité thermique.

Peu d'absorbeurs ont été réalisés par texturation, en comparaison aux autres types, et aucun à grande échelle. Dans la littérature, de très bons réflecteurs infrarouges sont souvent utilisés pour réaliser ces motifs : soit ils sont utilisés comme substrats, soit ils sont ajoutés sur d'autres matériaux qui jouent alors le rôle de substrat. Beaucoup de textures ont été pratiquées sur le tungstène, non seulement en raison de sa réflectivité infrarouge élevée, mais également sa résistance à haute température, ouvrant des possibilités vers les collecteurs à haute température de fonctionnement.

Afin de réaliser la texturation, plusieurs voies ont été envisagées. La première est une voie chimique, où l'on va attaquer chimiquement un substrat métallique afin de créer une

rugosité d'une taille bien définie, afin de discriminer les longueurs d'onde (cf. III.C). Cette approche forme des motifs que l'on peut qualifier d'aléatoires (par opposition à périodiques). Une deuxième voie, plus déterministe, met en jeu un traitement laser du substrat métallique. Des motifs plus réguliers peuvent être envisagés. Des traitements de type lithographie permettent également de structurer des matériaux, dont l'absorbance solaire est ainsi augmentée. Enfin, la croissance de couches dendritiques par CVD est également envisagée, créant ainsi une rugosité suffisante pour absorber la lumière visible.

Des absorbeurs solaires ont été produits grâce à une attaque chimique. Niklasson et Craighead ont fabriqué un film composite d'aluminium et de silicium évaporé par un faisceau d'électrons [95]. Ce film, d'une épaisseur d'environ $1,2\mu\text{m}$, est constitué de particules d'aluminium et de silicium (environ 20% de fraction volumique). Cette couche est ensuite plongée dans une solution de NaOH à $2,5\text{ mol.L}^{-1}$. L'attaque se produit rapidement, en moins d'une minute. L'échantillon s'assombrit avec le temps d'attaque. Cette durée est donc à optimiser si l'on souhaite obtenir un bon compromis entre absorbance solaire et émissivité thermique. Dans cet article, des performances variables en fonction du temps d'attaque ont été obtenues telles que $\alpha_s = 87\%$, $\varepsilon_{\text{th}} = 8\%$ ou $\alpha_s = 95\%$, $\varepsilon_{\text{th}} = 20\%$. Ces performances sont assez remarquables, même si elles sont loin d'être suffisantes. La facilité de production d'un échantillon présente des avantages.

Un traitement similaire a été réalisé sur un alliage eutectique tungstène-cuivre [29]. Les grains de tungstène forment des billes enrobées dans la phase de cuivre. Le but est de former une structure de tungstène en gravant le cuivre puis le tungstène. Le composé permettant d'attaquer le cuivre est $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Après l'attaque, tout le cuivre est retiré. Afin de structurer davantage le tungstène, une seconde attaque est menée avec un mélange d'HF et de HNO_3 . L'absorbance obtenue est significativement supérieure à celle d'un substrat de tungstène plat, grâce à une structure très poreuse, présentée dans [29] (Figure 20).

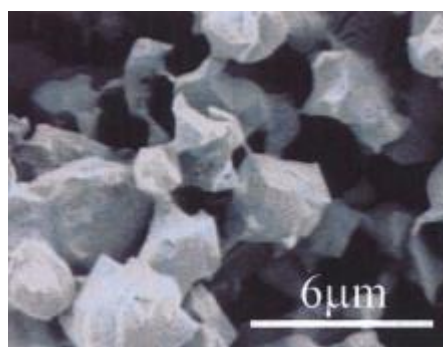


Figure 20: Image MEB de la texture obtenue sur l'alliage W-Cu après attaque chimique par $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [29].

La technique de structuration laser directe a été envisagée pour permettre de réaliser des absorbeurs solaires sans couche mince, afin d'atteindre de très hautes températures en évitant la dégradation que subiraient les couches à des températures avoisinant 800K par exemple. Par conséquent, le substrat le plus utilisé pour ces applications n'est plus le cuivre ou l'aluminium, mais un matériau plus cher mais possédant toujours une haute réflectivité dans l'infrarouge : le tungstène.

Deux techniques de structuration directe ont été appliquées, une première méthode appelée LIPSS pour *Laser induced periodic surface structures* et une seconde méthode appelée LIMET pour *Laser interference metallurgy*.

Concernant la technique LIPSS, le principe réside dans l'utilisation d'un laser femto-seconde sur une surface métallique. La fréquence des impulsions laser est choisie telle que l'énergie correspondante soit suffisante pour provoquer des effets sur le matériau tels que : la fusion, la resolidification ou la recristallisation. Sous l'effet de l'énergie du faisceau laser, la matière fond et se réorganise. Ce traitement est local (faisceau de quelques μm de diamètre) et très rapide ($1\text{cm}^2/20\text{s}$). Toute la surface de l'échantillon est balayée sous le faisceau laser. Au final, un motif périodique de type « vague » est créé en surface. La taille et la profondeur du motif est à optimiser en fonction de la fluence⁵, de la taille du faisceau ou de la longueur d'onde du laser. Grâce à cette technique il est possible d'obtenir divers motifs [96,97], des couleurs différentes [98,99] et sur divers métaux [100], dont évidemment le tungstène, mais également l'aluminium et le nickel. Un exemple de structures obtenues sur aluminium est présenté à la Figure 21. Ce type de traitement permet d'obtenir des surfaces super-absorbantes, dont les caractéristiques peuvent être ajustées pour l'application des absorbeurs solaires.

⁵ La fluence est l'énergie délivrée par le laser, par unité d'aire (J.m^{-2}).

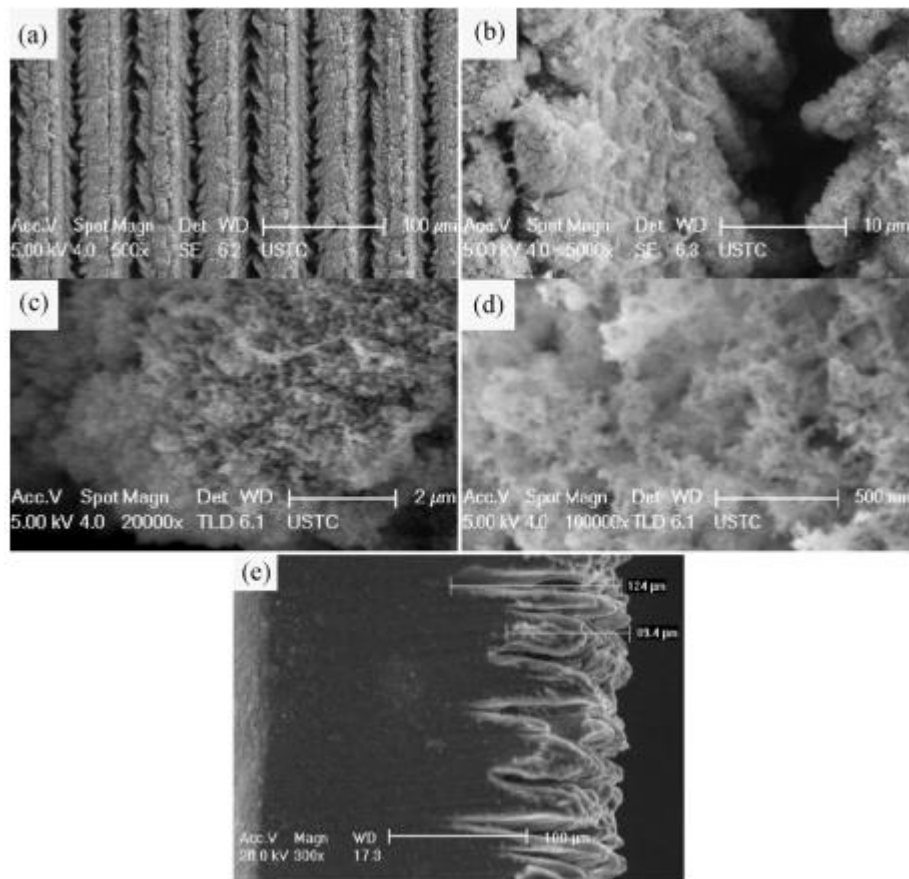


Figure 21: Vue de pleine face (a-d) et en coupe (e) d'une surface d'aluminium "noir", traitée par LIPSS à plusieurs grossissements [97].

En séparant le faisceau laser et en le recombinant ensuite après déphasage, il est possible de réaliser des franges d'interférences. Ce procédé est la base du LIMET [101,102]. Le motif ainsi obtenu illumine le substrat à traiter. Sous le maximum d'intensité (interférences constructives), la matière reçoit suffisamment d'énergie pour fondre. La matière est « rejetée » des zones exposées à haute intensité pour former le sommet des collines (motif colline/vallée présenté en Figure 21a). Le matériau recristallise en formant une nouvelle texture, suivant le motif imposé par les interférences.

Dans le cadre des absorbeurs solaires, une tentative a été menée sur cuivre et acier inoxydable [103]. Une structure plutôt régulière et périodique, unidirectionnelle, formant des vagues a été obtenue. Grâce à ce motif, l'absorbance solaire est grandement augmentée sur les deux supports (+30% sur cuivre, +25% sur acier inoxydable). L'émissivité, quant à elle, est légèrement accrue, mais reste tout à fait dans la même gamme que l'échantillon plan (+2% sur cuivre, +1% sur acier inoxydable). Cet effet est explicable par un changement de proportion entre réflectance diffuse et réflectance spéculaire. Ainsi, grâce à la structure, la réflectance diffuse est-elle légèrement augmentée, alors que la réflectance spéculaire, elle, diminue. Au

final, la réflectance totale est abaissée et cela permet d'expliquer les différences d'absorbance solaire et d'émissivité thermique remarquées. A la Figure 22, la structure obtenue sur un échantillon d'acier inoxydable est présentée.

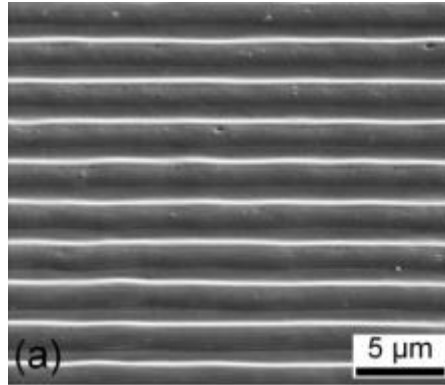


Figure 22: Observation MEB de la surface d'un échantillon d'acier inoxydable, traité par LIMET, un seul pulse a été appliqué [103].

Il reste à mentionner que ce procédé ne permet cependant pas la production à grande échelle facilement. Cette technique ne traite qu'environ 1 cm² à la fois, avec un effet d'atténuation sur les bords. Pour couvrir une surface plus importante, il serait nécessaire de déplacer le faisceau. Cela entraînerait des problèmes de recouvrement ou d'espacement entre les zones traitées et provoquerait une inhomogénéité de la surface. Ce procédé présente toutefois de bonnes caractéristiques pour produire des absorbeurs solaires à très petite échelle.

Le tungstène se retrouve également au centre des attentions pour être structuré par lithographie [29]. Cette technique permet de graver sélectivement certaines zones préalablement choisies, le reste étant protégé par un matériau ou composé insensible à la gravure. La structure apparaîtra après avoir retiré cette espèce protectrice. Dans l'article de Shimizu, une structure de type « gaufre » est obtenue [29]. Les propriétés optiques théoriques et mesurées sont présentées dans cet article. Une surface très sélective est obtenue, avec une absorbance solaire comprise entre 80 et 90%. A la Figure 23, la structure de type « gaufre » obtenue est présentée.

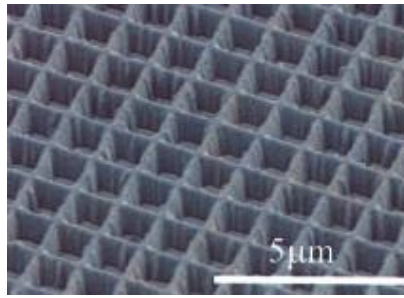


Figure 23: Observation MEB d'une surface de tungstène structurée périodiquement par lithographie [29].

Par CVD, il est possible d'obtenir des croissances dendritiques de métaux. Encore une fois, c'est le tungstène qui se prête le mieux à l'application des absorbeurs solaires. C'est pourquoi il a été utilisé dans l'étude menée par Cuomo [28]. Contrairement au processus précédent, la matière n'est ici pas attaquée, elle est ajoutée. Ce sont des mécanismes de croissance qui permettent la création d'une structure dendritique stable. Pour cela, un précurseur contenant des atomes de tungstène (WF_6) a été utilisé dans une atmosphère d'hydrogène, à pression atmosphérique. Une réduction a alors lieu entre le précurseur et le gaz d'hydrogène, déposant le tungstène sur des substrats variés, saphir, acier inoxydable et tungstène poli. La dimension des dendrites possède deux échelles bien distinctes : des dendrites de petite taille dont la hauteur est estimée à $10\mu m$ avec un espacement de $5\mu m$ et des dendrites de plus grande taille mesurant environ $40-60\mu m$ et ayant environ $40-60\mu m$ d'espacement. Cette structure provoque une absorption très large du spectre électromagnétique. En effet, en moyenne, la réflectance sur la gamme du spectre solaire est inférieure à 2%. L'émissivité est relativement forte et avoisine les 26-30%. Cette valeur très élevée provient du fait que les structures ont une taille très grande par rapport à la longueur d'onde qu'elles doivent piéger. Cela implique un large domaine spectral d'absorption, probablement jusqu'à $50\mu m$.

Il est donc aisé de comprendre qu'aucun absorbeur, présentant des performances suffisantes pour une application à moyenne température, n'a encore été produit, par seule texturation de surface. En effet, la taille des motifs est le paramètre crucial à maîtriser : si le motif obtenu est trop grand, le piégeage de la lumière aura lieu dans une gamme de longueur d'onde surpassant celle du soleil, en l'occurrence dans l'infrarouge, ce qui augmentera l'émissivité et diminuera donc les performances de l'absorbeur.

VI. Le matériau NiCrO_x

Dans cette thèse, le matériau utilisé en couche mince est le NiCrO_x . Ses aptitudes pour l'application des absorbeurs solaires ont déjà été quelque peu étudiées. Dans ce paragraphe, nous allons dresser l'état de l'art relatif à ce matériau.

A. L'alliage NiCr

Le NiCrO_x est une couche mince produite par pulvérisation cathodique réactive à partir d'une cible entièrement métallique, en l'occurrence un alliage Nickel/Chrome (80w%-20w% respectivement) appelé communément *Nichrome*. Cet alliage est habituellement utilisé pour d'autres applications. En introduction, celles-ci vont être détaillées ci-dessous.

Le nichrome est connu pour sa très forte résistivité, en comparaison à d'autres métaux ou alliages [104]. De plus sa résistance thermique est très élevée, 1300°C (température de fusion) [105]. Cela en fait un candidat idéal pour les revêtements barrière thermique ou les résistances chauffantes pour la microélectronique. Les couches minces de nichrome sont également des promoteurs d'adhérence pour les couches métalliques sur des substrats donneurs d'électrons, verres et polymères notamment [106,107].

B. L'oxyde de NiCrO_x

Avant de traiter les propriétés de l'oxyde de nickel-chrome, il faut d'abord mentionner celles l'oxyde de nickel. En effet, avant d'étudier le matériau NiCrO_x , les études se sont tournées vers un matériau plus « simple » étant un corps pur. Plusieurs propriétés intéressantes ont été mises en évidence, mais c'est surtout l'électrochromisme qui a été le plus exploité [108–110]. Par la suite, l'idée a été de déposer un matériau qui pourrait avoir des propriétés équivalentes à celles du nickel seul, mais par pulvérisation cathodique magnétron. Le nickel étant un matériau ferromagnétique, il est impossible de l'utiliser comme cible sur un magnétron. Cela créerait des champs magnétiques parasites perturbant la décharge. Le chrome est alors ajouté afin d'annihiler les propriétés magnétiques du nickel dans une proportion 80 pds% Ni et 20 pds% Cr. Cet alliage peut donc servir de cible pour la pulvérisation cathodique réactive. Le matériau NiCrO_x est alors déposé. Un article publié par Granqvist et Azens a comparé les propriétés optiques de deux couches minces [111]. Dans cet article, il est prouvé que le chrome n'a que peu de rôle dans les propriétés optiques obtenues sans toutefois expliquer l'origine du phénomène. Le chrome, à l'état métallique ou oxydé, n'apparaît pas

comme cristallisé et pourrait exister comme une matrice amorphe contenant les cristallites de NiO_x ou bien être dilué en solution solide dans des mailles de NiO_x . Grâce à cette étude, Granqvist a ensuite initié des études pour utiliser ce matériau dans les absorbeurs solaires. La pulvérisation cathodique pouvait être utilisée en alternative aux voies électrochimiques, évitant ainsi les déchets chimiques.

C. NiCrO_x pour les absorbeurs solaires

Le NiCrO_x en tant que couche mince a déjà été utilisé comme couche absorbante dans les absorbeurs solaires constitués d'empilements de couches. Il a principalement été utilisé par S. Zhao [112]. Les meilleurs résultats obtenus pour un absorbeur tandem tri-couche et une couche gradient d'indice revêtue d'une couche anti-réfléchissante sont présentés à la Figure 24. La tri-couche possède une absorbance solaire de 96,5% et une émissivité thermique de 4,1%. Avec la couche à gradient d'indice, l'absorbance solaire atteinte est de 96,8% et l'émissivité thermique de 4,6%.

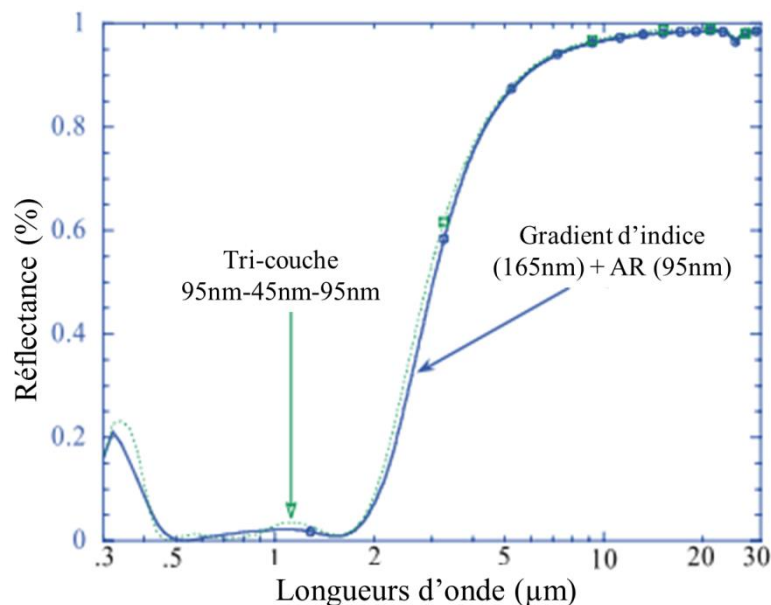


Figure 24: Spectres de réflectance obtenus avec une tricouche $\text{NiCrO}_{x1}/\text{NiCrO}_{x2}/\text{SnO}_x$ et une bicouche gradient- $\text{NiCrO}_x/\text{SnO}_x$, d'après [112].

Pour arriver à ce résultat, plusieurs caractérisations structurales, chimiques et optiques ont été menées. En effet, afin de déterminer les propriétés des couches à déposer, un gradient de composition a été déposé sous la forme d'une série d'échantillons disposés selon le schéma suivant dans la chambre de dépôt (Figure 25). Chaque position d'échantillon, numérotée de 1 à 12, représente en réalité une composition, un état d'oxydation différent. Cette stratégie permet de faire varier x dans NiCrO_x en ne réalisant qu'un seul dépôt sur plusieurs

échantillons. Grâce à cette méthode, de nombreuses caractérisations ont pu être menées et ont ainsi permis de mieux connaître les propriétés du matériau NiCrO_x .

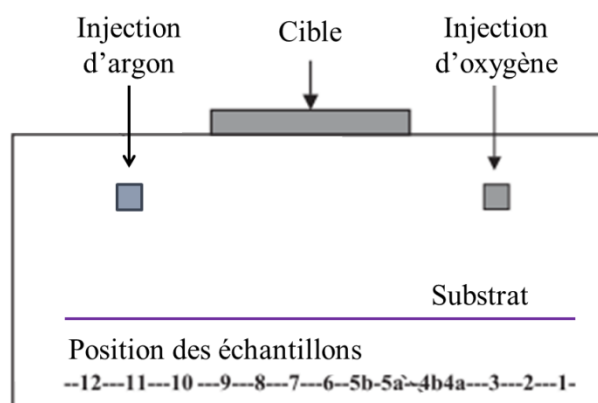


Figure 25: Schéma de la chambre de dépôt permettant d'obtenir un gradient de composition ayant servi à obtenir la caractérisation des différents états d'oxydation.

1. Caractérisations structurales

Une caractérisation systématique par diffraction de rayons X a été menée sur chaque composition présentée ci-dessus [50]. Cette étude permet de relier la nature cristallographique à la quantité d'oxygène présente dans la couche (Figure 26). De manière générale, plus la couche est oxydée, correspondant aux plus petits numéros d'échantillon, plus sa cristallinité est prononcée et constituée de cristaux de NiO . Inversement, les couches les plus métalliques sont composées de cristaux de nickel de très petite taille (pics associés au Ni très larges). Plus en détail, on constate également qu'entre les compositions n°1 et n°4, pourtant toutes les deux composées de NiO , l'orientation des grains est différente, l'intensité du pic associé à la direction cristallographique (311) augmentant lorsqu'on passe du n°1 au n°4. D'autre part, les compositions extrêmes diffèrent des compositions intermédiaires de par la taille des cristallites. D'après la Figure 26, les compositions telles que n°7 ou n°5 semblent comporter clairement des nanostructures de Ni et NiO respectivement, la composition n°6 étant quasi-amorphe. Pour finir, aucune trace d'oxyde de chrome n'apparaît sur le diffractogramme, pour quelle composition que ce soit. Le dernier diffractogramme correspond à la couche gradient d'indice déposée en ajoutant toutes les compositions citées les unes sur les autres. Une combinaison des différents diffractogrammes permet d'obtenir virtuellement celui d'une couche gradient, où coexisteraient donc des nanocristaux de NiO et de Ni.

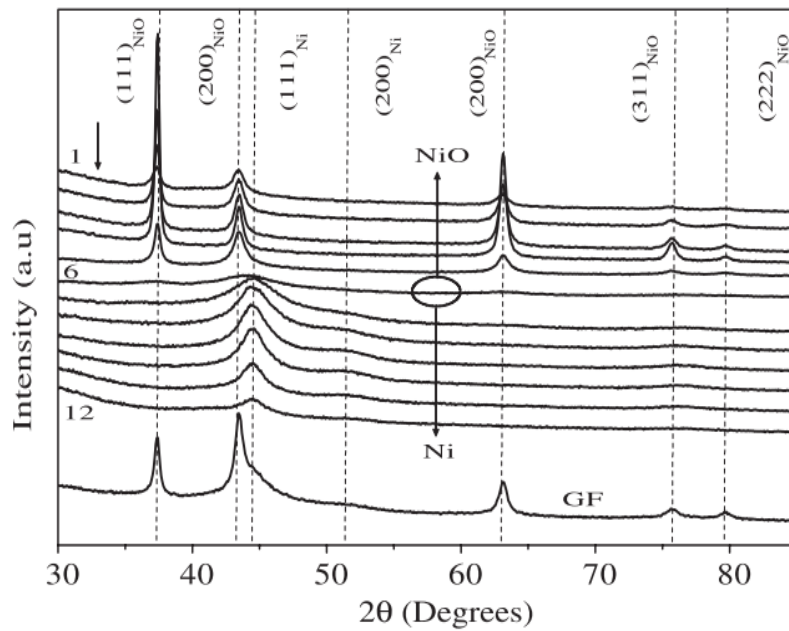


Figure 26: Diffractogrammes obtenus sur différentes compositions NiCrO_x . [50]

Afin d'observer la nanostructure de la couche gradient, une étude au microscope électronique à transmission a été effectuée. La micrographie et les clichés de diffraction sont présentés à la Figure 27. Clairement, la couche comporte deux régions. La zone B, d'une épaisseur d'environ 100nm, comporte des grains allongés, traduisant une microstructure colonnaire. Le cliché de diffraction correspondant indique des cristaux d'oxyde nickel de type cubique face centrée, en accord avec la structure cristalline des compositions n°1 à n°6, déterminée par DRX. La région C, quant à elle, est plus dense et est typique d'une phase quasi-amorphe. On distingue tout de même une phase nanocristalline correspondant à du nickel métallique, dont le signal reste cependant faible sur le cliché de diffraction. Les auteurs précisent qu'une oxydation des nanoparticules métalliques a pu avoir lieu au moment de la préparation de l'échantillon TEM expliquant le faible signal obtenu lors de la diffraction des électrons. D'après cette étude, le revêtement NiCrO_x utilisé est donc bien nanostructuré, vu à travers la largeur des pics en DRX, avec une taille de grain inférieure à 5nm. Il permet donc d'obtenir de très bonnes performances, environ 96,5% d'absorbance solaire et 4,5% d'émissivité thermique.

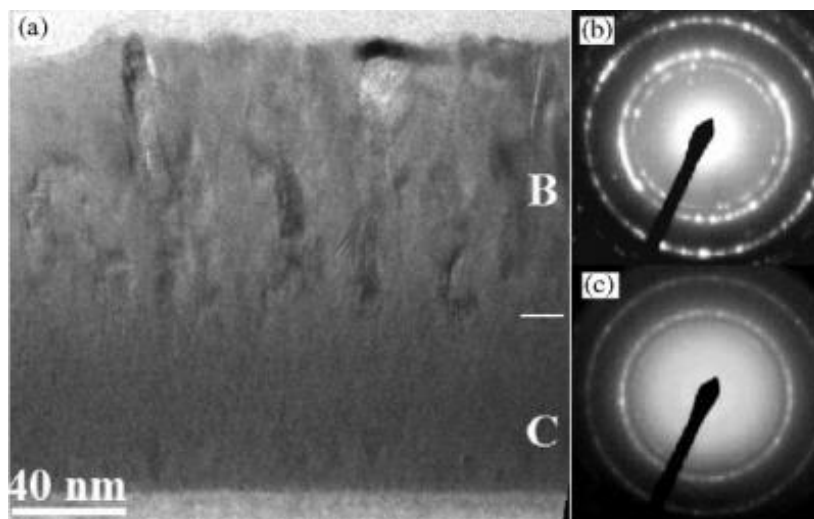


Figure 27: Observation TEM d'une couche gradient NiCrO_x , accompagnée des clichés de diffraction des zones B et C de la couche [112].

2. Caractérisation chimique

Les couches minces NiCrO_x ont également été étudiées par XPS systématiquement. Leur spectre est présenté à la Figure 28. Une évolution notable entre la composition n°1 et la composition n°12 est mise en évidence, passant d'une composition basée sur l'oxyde de nickel au nickel métallique. Les différents états d'oxydation autre que le nickel métallique n'ont pas pu être différenciés. Mais, de façon générale, les résultats déduits de la DRX sont corroborés par l'analyse XPS. C'est donc bien un gradient de composition qui a été utilisé dans la couche à gradient d'indice, dont la quantité d'oxyde de nickel décroît en se rapprochant du substrat.

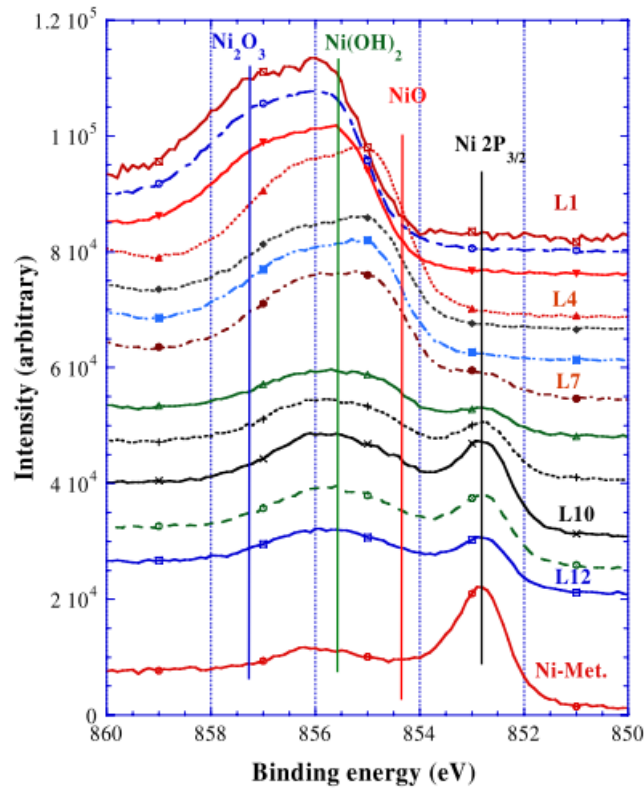


Figure 28: Spectres XPS du nickel $2p_{3/2}$ du groupe d'échantillons 1 à 12, obtenus par la méthode du gradient de composition. [112]

3. Caractérisation optique

Les indices optiques dans le domaine UV-visible-NIR des compositions n°1 à n°12 ont été déterminés par la méthode dite de Réflectance/Transmittance. Cette méthode consiste à extraire les indices optiques à partir des mesures de réflectance et transmittance à incidence normale [113,114]. Les indices ainsi calculés sont représentés à la Figure 29. Par rapport aux caractérisations précédentes, les caractérisations optiques peuvent nous renseigner directement sur les constantes optiques des couches. Il y a de fait un lien direct entre les compositions plus proches de l'oxyde (composées de nano-cristaux de NiO) et la partie imaginaire k des indices optiques. En effet, la partie imaginaire de l'indice de réfraction traduit le caractère plus ou moins diélectrique d'un matériau. Ainsi jusqu'à la composition n°4, les valeurs de k sont quasi nulles sur tout le spectre, en accord avec les résultats des analyse des diffractogrammes et les spectres XPS montrant une composition plus diélectrique des couches.

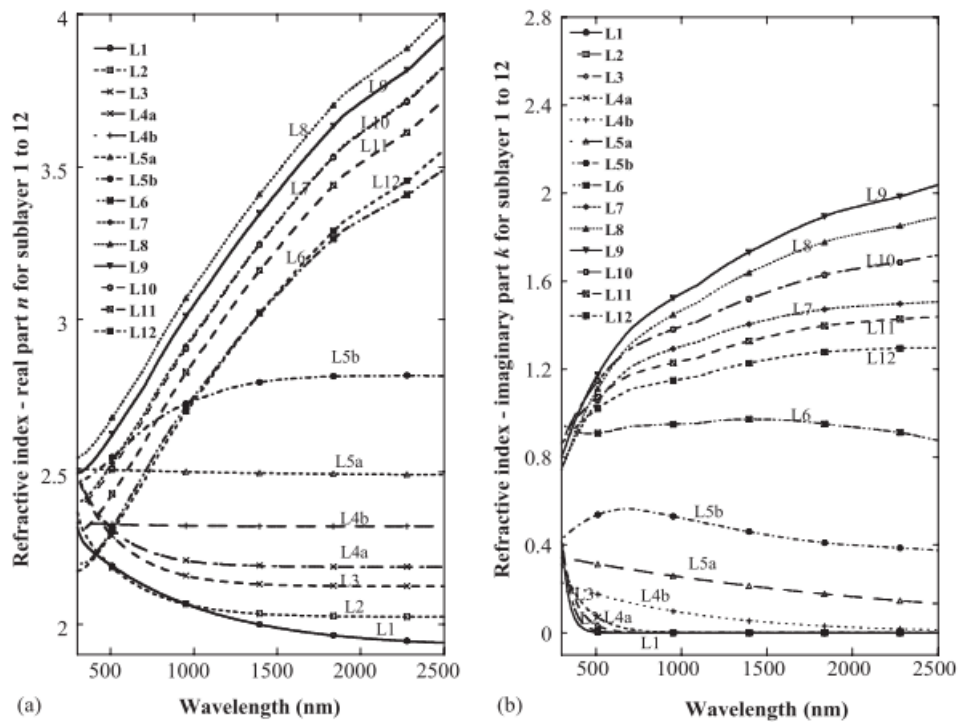


Figure 29: Indices optiques des compositions NiCrO_x 1 à 12 calculés par la méthode Réflectance/Transmittance.

4. Raison du choix de la composition NiCrO_x

De par les caractéristiques techniques énoncées ci-dessus, les possibilités de compositions chimiques et par conséquent de propriétés optiques sont très variées, allant d'un pur métal à forte absorption optique à un oxyde diélectrique partiellement transparent. Cela permettra de réaliser un gradient de composition idéal lors de l'utilisation dans un système absorbeur solaire tandem.

La cible étant composée de Ni et de Cr, l'oxydation sélective de ces éléments durant la pulvérisation réactive permet de créer une structure nanocristalline dans la couche. Le Cr étant très réactif avec l'oxygène ($H_{\text{formation Cr}_2\text{O}_3} = -1128 \text{ kJ/mol}$), il s'oxyde en priorité, formant une matrice oxydée pour le matériau. En optimisant la quantité d'oxygène présente dans la chambre durant le dépôt, le nickel s'oxyde partiellement. Le nickel métallique restant ségrège en nanoparticules métalliques créant ainsi un matériau nanocomposite. Les propriétés optiques de ce matériau présenteraient donc les caractéristiques idéales pour un absorbeur solaire, à savoir une forte absorption dans le domaine UV-visible et une quasi-transparence dans l'infrarouge.

Chapitre 3

Optimisation du procédé de production d'un tandem absorbeur solaire par PVD

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous commencerons par présenter les composants de l'absorbeur tandem, tel qu'il sera utilisé par la suite dans cette thèse. Pour mieux comprendre les propriétés optiques de chacune des couches, elles seront étudiées individuellement, de façon théorique dans un premier temps et, dans un second temps, de façon expérimentale. A partir des indices optiques de couches d'oxyde de nickel-chrome et d'oxyde d'étain, nous allons prévoir les propriétés optiques d'absorbeurs *tandem* constitué d'une couche nano-composite et d'une couche anti-réfléchissante. Ceci permettra d'identifier l'optimum des paramètres à atteindre lors de la production de la bicouche, tels que l'épaisseur, la stœchiométrie et la pression. Dans la partie expérimentale, lors de la détermination des conditions idéales de dépôt, un balayage de différents paramètres sera présenté. Ces résultats seront présentés et comparés aux simulations réalisées précédemment. Enfin, l'étude ainsi que l'optimisation des propriétés optiques de la couche anti-réfléchissante seront détaillées.

II. L'aluminium comme substrat

Dans le cadre de la production d'absorbeurs solaires, le choix du substrat est primordial. Afin d'atteindre les performances idéales de 95% d'absorbance solaire et 5% d'émissivité, la stratégie est d'utiliser un substrat présentant une réflectance proche de 100% dans la gamme infrarouge, soit une très basse émissivité. Ainsi, le revêtement que l'on ajoutera travaillera principalement dans le domaine du spectre solaire pour abaisser la réflectance dans cette gamme, c'est-à-dire améliorer l'absorbance solaire. L'aluminium, ainsi que le cuivre, sont deux très bons candidats pour cette application. Historiquement, le cuivre a été préféré, car sa réflectance dans l'infrarouge est quasi égale à 100%, parfaite pour l'application et, en outre, il présente une absorbance d'en moyenne 50% sur le domaine spectral solaire. Toutefois, depuis l'augmentation drastique du prix du cuivre, l'aluminium a été préféré. Les développements sur ce substrat se sont alors multipliés. Dans cette thèse, l'aluminium a été choisi comme substrat, tel qu'utilisé à l'usine Arcéo Engineering (Liège, Belgique).

A. Etat de surface du substrat

Analyser et comprendre l'état de surface du substrat est primordial pour la qualité du futur dépôt. Il est également très important de connaître son comportement optique puisque, dans la physique des films minces, le substrat joue le rôle de milieu émergent, dont le rôle ne

peut être négligé. C'est aussi la complémentarité entre substrat et film qui permet d'obtenir la sélectivité.

1. Analyse macroscopique

L'aluminium utilisé est produit par la firme Alcan [115]. La nuance choisie appartient à la famille « 1000 », ces aluminiums sont les plus purs du marché, comportant plus de 99 poids% d'aluminium. Plus précisément, la nuance choisie est la 1087-H19, (H= écrouissage, 1=écrouissage seul, 9=degré d'écrouissage) et possède une épaisseur de 0,4mm dont la rugosité est non négligeable. C'est un produit issu d'un laminage à froid, dont la rugosité s'apparentant à une structure à une dimension, orientée dans le sens du laminage, est visible. La microscopie optique et la microscopie électronique permettent d'obtenir une vision un peu plus précise de la surface de l'aluminium (Figure 30). Cette surface est très irrégulière et présente beaucoup de défauts.

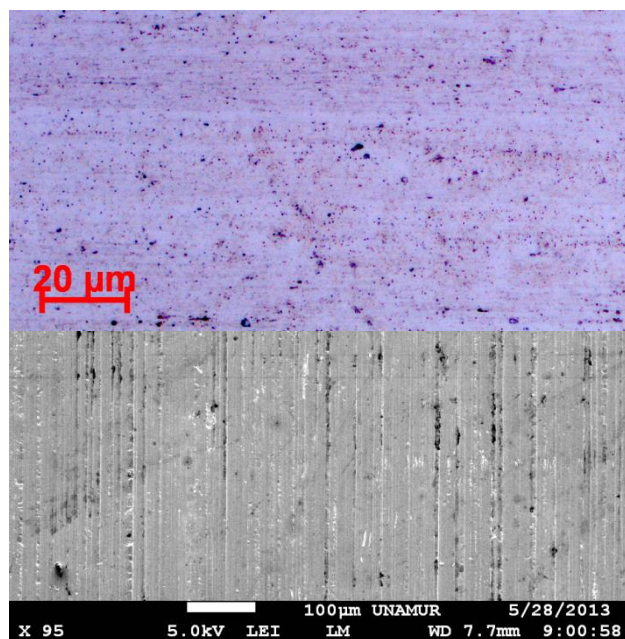


Figure 30: Images de microscopie optique et de microscopie électronique de la surface d'un échantillon d'aluminium.

Une série de mesures a permis de déterminer la rugosité macroscopique et microscopique de ces substrats industriels. Grâce à l'interférométrie optique et au palpeur mécanique, la rugosité de surface a été estimée entre 200 et 300nm : $R_a = 0,21\mu\text{m}$, $R_z = 1,12\mu\text{m}$ avec le palpeur (Figure 31), $R_a = 0,31\mu\text{m}$ avec l'interférométrie (Figure 32)⁶. Cette

⁶ R_z : Hauteur maximale du profil, par rapport à la ligne moyenne.

R_a : Moyenne arithmétique des écarts du profil, par rapport à la ligne moyenne.

rugosité est légèrement plus petite que les longueurs d'onde étudiées et ne devrait influencer que peu les propriétés optiques dans la gamme de mesure.

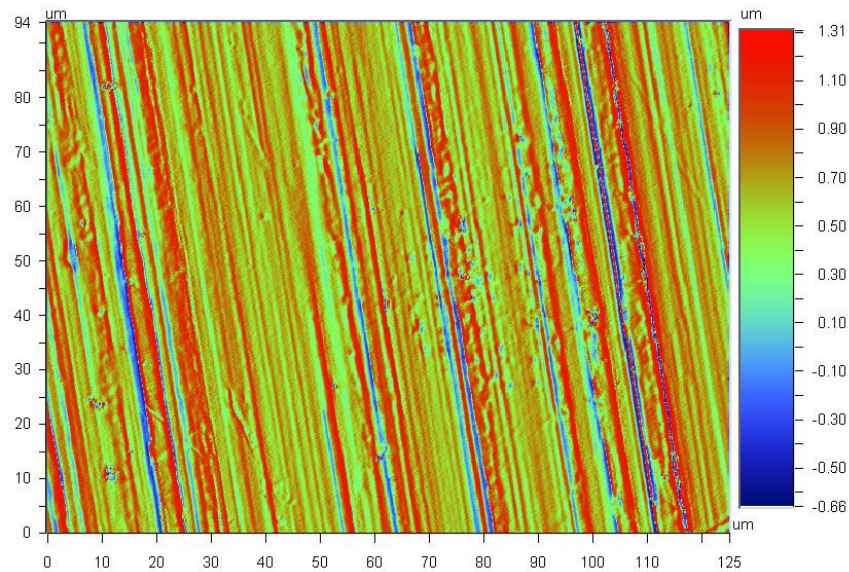


Figure 31: Observation par interférométrie optique de la rugosité de surface d'un échantillon d'aluminium.

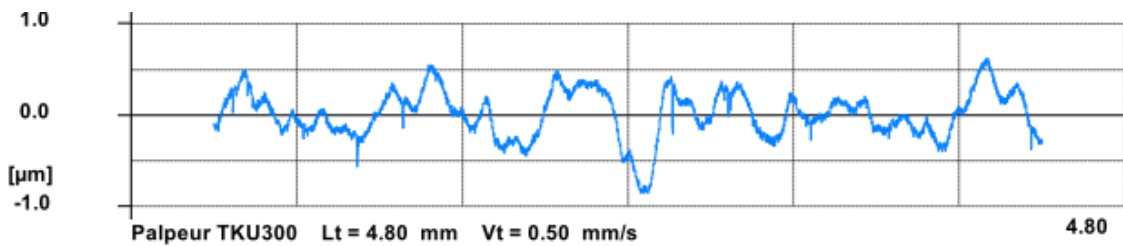
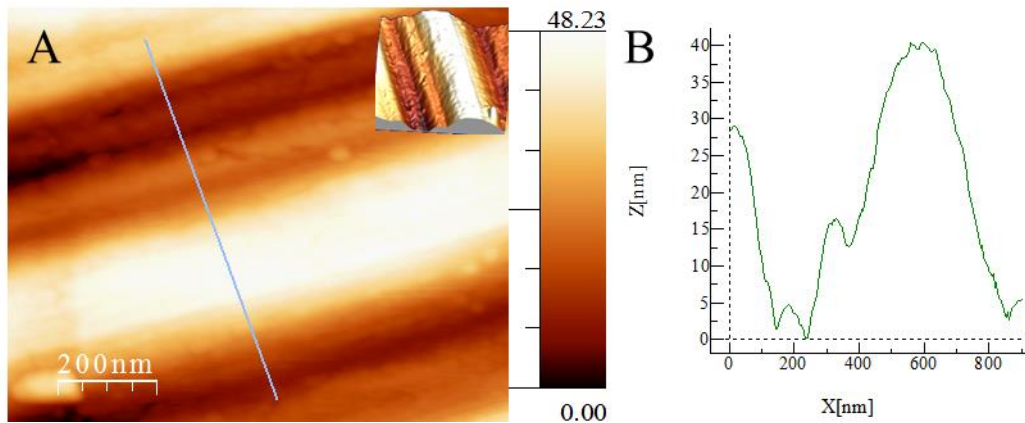


Figure 32: Profil de rugosité obtenu au palpeur mécanique, mesure effectuée sur 4,8mm à une vitesse de 0,5mm/s.

2. Analyse microscopique

Grâce à une analyse plus locale, effectuée par AFM (Figure 33), une seconde échelle de rugosité a été mise en évidence, de l'ordre de la dizaine de nanomètres ($\sim 12\text{nm}$). Cette valeur est inférieure à la rugosité mesurée précédemment, dû à la mesure effectuée à une échelle différente, et donc très inférieure aux longueurs d'onde étudiées. Elle n'influencera donc pas les propriétés optiques mesurées.



B. Propriétés optiques

Comme mentionné dans le paragraphe précédent, les propriétés optiques du substrat vont grandement influencer la sélectivité. Il est impératif que le substrat présente une intense réflectance dans l'infrarouge afin de maintenir une émissivité faible pour l'absorbeur.

Sur la Figure 34, la courbe de réflectance du substrat d'aluminium est présentée. Elle est également comparée à un spectre de réflectance, obtenu par simulation à partir des indices publiés dans [116]. Le calcul de la réflectance est basé sur le formalisme présenté au paragraphe ch. 2 – II.B.3, et implémenté dans un code « maison » disponible au laboratoire LPS.

Une légère différence entre les spectres est à noter dans la gamme UV-visible-NIR, notamment un abaissement de la courbe de réflectance mesurée par rapport à la théorie. Cet écart s'explique tout d'abord par la présence d'alumine en surface, qui a pour conséquence d'abaisser légèrement la courbe de réflectance. Ensuite, la rugosité d'environ 300nm pourrait néanmoins avoir une légère influence dans l'UV, autour de 300nm, provoquant une légère absorption par piégeage optique dans cette zone. Néanmoins, pour les simulations, les indices de réfraction de l'aluminium, publiés dans [117], seront toutefois utilisés par la suite, car la différence reste tolérable et négligeable.

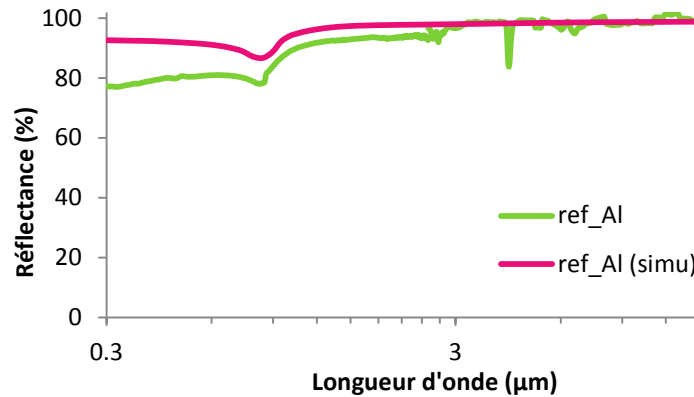


Figure 34: Spectres de réflectance du substrat d'aluminium (mesure) et d'un substrat fictif d'aluminium (simulation).

III. Cible NiCr en mode réactif

Lors de la production de couches minces d'oxyde à partir de cibles métalliques, il est nécessaire d'identifier les débits critiques, seuils des changements de mode dans la courbe caractéristique, afin de pouvoir cibler la stœchiométrie désirée. Pour cela, l'acquisition de la courbe caractéristique, i.e. de la tension en fonction du débit d'oxygène, a été réalisée sur la cible NiCr (80w% Ni – 20w% Cr). La puissance surfacique utilisée était de 4.4 W.cm^{-2} .

En réalisant ce relevé, la courbe présentée à la Figure 35 est obtenue. Sur cette courbe, les régions citées au paragraphe IV.A.2 du chapitre 2 peuvent être identifiées :

- Mode métallique : de 0,0 à 2,0 sccm,
- Transition : de 2,0 à 9,5 sccm,
- Mode empoisonné⁷ : à partir de 9,5 sccm.

⁷ On appelle ce mode « empoisonné » car la cible est « polluée » par le gaz réactif, ce qui ralentit la pulvérisation. Toutefois, la cible peut être volontairement utilisée en mode « empoisonné », afin de produire un film céramique.

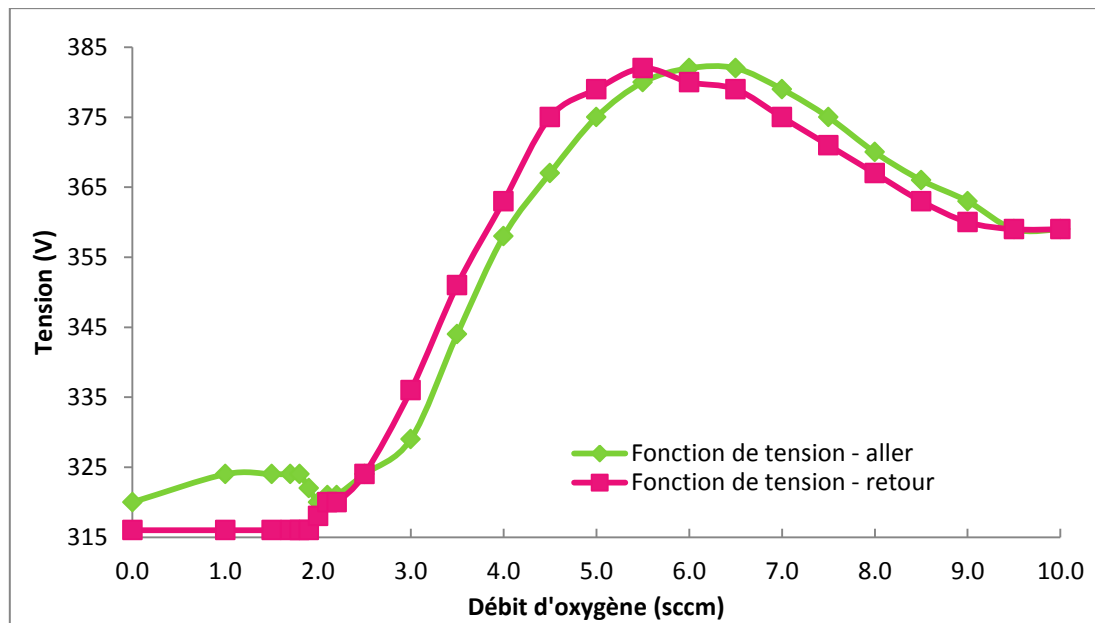


Figure 35: Courbe caractéristique obtenue sur la cible de NiCr ($4,4 \text{ W.cm}^{-2}$).

Cette courbe caractéristique est mesurée sur la cathode, cible de NiCr. Dans la chambre sous vide utilisée pour obtenir cette courbe, la cible est placée à 18cm de l'échantillon. L'injection d'argon se fait aux abords de la cible alors que l'injection du gaz réactif, ici l'oxygène, est effectuée sur l'échantillon. Il est important de noter que le temps que la cathode s'oxyde, l'échantillon est déjà en contact avec l'oxygène du plasma. En se plaçant par exemple à 2,0 sccm sur la courbe caractéristique, à la surface de la cathode, l'oxydation n'affecte pas encore la conductivité de la cible, mais, au niveau de la surface de l'échantillon, l'oxydation a déjà lieu. Il est probable que la composition de l'échantillon, elle, soit déjà dans la transition. L'échantillon pourra présenter une oxydation, mais sous-stœchiométrique, caractéristique de la transition. C'est le décalage qui existe entre la composition de l'échantillon (oxydation) et la surface de la cible qui permet d'obtenir une composition caractéristique de la transition (coexistence de métal et d'oxyde) tout en préservant une décharge stable. Il est aussi à considérer que la différence entre vitesse de pulvérisation et vitesse d'oxydation des métaux émis peut créer une différence de composition entre la cible et le substrat de l'échantillon.

Le comportement de la tension de cathode face à ces différentes phases est très bien présenté dans l'article de Karpinski [118], dont la courbe caractéristique représentée est identique à la Figure 35. Les phénomènes apparaissant dans le plasma sont décrits avec précision.

Dans la zone de transition, entre 2,0 et 9,5 sccm, la tension augmente puis se stabilise à sa valeur maximale, suggérant un mode semi-conducteur au niveau de la cathode. Deux stades sont à différencier durant la période de transition. Dans un premier temps, la tension augmente à la cathode car la quantité d'oxygène atteignant la cible devient supérieure à la quantité de matériau de la cible qui est pulvérisée. Peu à peu, une couche de NiCrO_x se forme à la surface de la cathode. Dans un second temps, la stabilisation intervient. Elle est expliquée par certains auteurs par la présence d'ions O^- , très énergétiques, dans le plasma [119]. Leur charge négative leur confère une vitesse très élevée, due à la répulsion de la cathode. Leur rôle dans la structuration de dépôts nanocristallins sera discuté au chapitre 5.

IV. Simulation des propriétés optiques

A. Calcul de réflectance d'une multicouche

Afin de prévoir les propriétés de réflectance d'une multicouche, par exemple, il est courant d'utiliser les simulations. Celles-ci utilisent comme données d'entrée les indices optiques des matériaux considérés et les épaisseurs des couches.

Pour la description d'un système multicouche sur un substrat, la réflectance est calculée selon les deux polarisations de la lumière incidente et ces deux contributions sont additionnées, méthode présentée dans le paragraphe ch. 2 – II.B.3. Les couches sont considérées infinies dans les deux directions du plan, x et y . L'anisotropie existe dans la seule direction z .

B. Influence de l'état d'oxydation

Dans la maximisation de l'absorbance solaire d'une multicouche, chacune des couches joue un rôle. Les états d'oxydation des différentes couches de NiCrO_x doivent être choisis avec une précision aussi grande que possible sur x . Grâce aux indices de réfraction obtenus par la méthode « réflectance/transmittance » publiés dans [123] pour le domaine UV-visible-NIR (300nm à 2500nm), il a été possible de simuler la réflectance des couches pour tous ces états d'oxydation (Figure 36). Les états d'oxydation sont numérotés, en accord avec l'article de Zhao [123], du plus oxydé au plus métallique. Grâce à ces spectres de réflectance, il est possible d'identifier les états d'oxydation qui seront utiles par la suite, en admettant qu'il est bien possible de réaliser ces couches sur la machine de dépôt disponible.

La composition n°5b (notation suivant [123]) est la première remarquable car c'est celle qui présente l'absorbance solaire la plus grande, 78% [124]. Elle se situe au milieu des compositions extrêmes : diélectrique et métallique.

Les compositions n°4b et précédentes (1, 2, 3, 4a, non représentées sur la Figure 36) sont toutes relatives à des couches diélectriques, dont la partie imaginaire de l'indice de réfraction est quasi nulle à partir de 400nm [123]. Or, nous recherchons une composition de couche dont l'effet sur l'aluminium implique une absorption dans le domaine visé. Ici, elle n'est pas suffisante pour retenir notre attention.

Les compositions 9 et 10 présentent presque la même réflectance. Elles sont également des compositions dont la partie imaginaire de l'indice de réfraction est la plus élevée, sur le

domaine spectral étudié. Ceci implique que, relativement aux autres compositions, ces couches sont conductrices et quasi-métalliques.

Les autres compositions représentées sont des états intermédiaires entre le diélectrique et le métal conducteur. Selon les multicouches à produire, il est important de noter leur existence. Par la suite, des empilements à gradient de composition seront envisagés, c'est alors que ces compositions intermédiaires joueront un rôle primordial dans l'obtention du gradient.

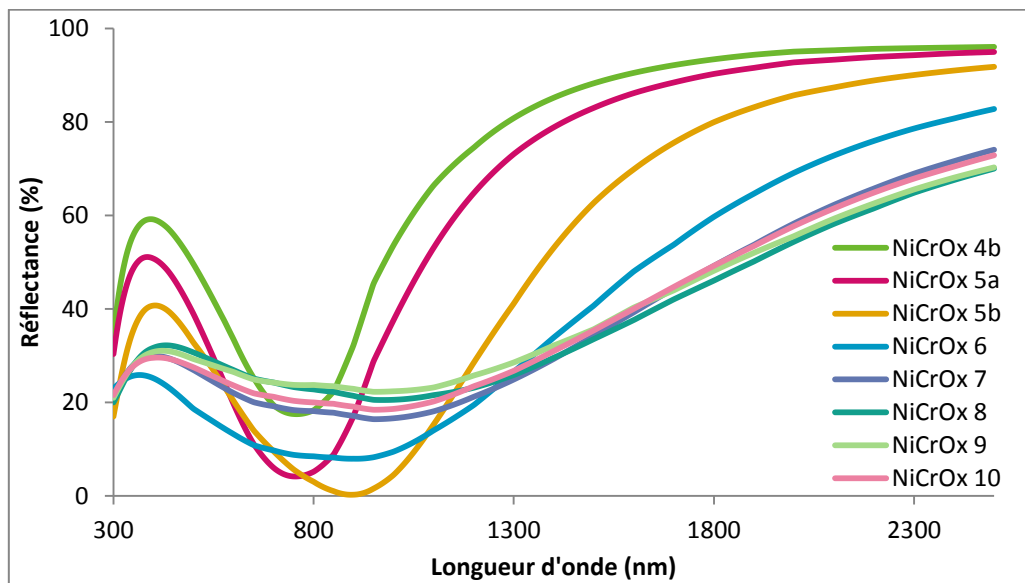


Figure 36: Spectres de réflectance obtenus par simulation à partir des indices de réfraction publiés dans [123], pour une couche d'épaisseur de 70nm sur un substrat d'aluminium.

Maintenant que les propriétés de réflectance des monocouches de différentes compositions sont connues, pour optimiser le dépôt, il faut travailler à présent sur la bicouche $\text{NiCrO}_x/\text{SnO}_x$ déposée sur aluminium (Figure 37). Car contrairement à la monocouche, ce n'est pas la composition 5b qui présente finalement la meilleure absorbance solaire ($\alpha=78\%$) mais la composition 7, avec $\alpha=91\%$ (Figure 37). La simulation permet donc d'avoir une idée approximative de la quantité d'oxygène qu'il faut incorporer dans la chambre pour réaliser le dépôt. Comme mentionné précédemment, la composition 7 est une sorte d'hybride entre le diélectrique et le métal, étant légèrement plus proche d'une couche métallique. Cela permettra de plus facilement estimer le débit d'oxygène nécessaire au dépôt, puisque la réflectance correspondant à cet optimum est connue. Cette étude paramétrique a été présentée également dans [124], reprenant notamment la sensibilité critique des propriétés optiques de ce matériau.

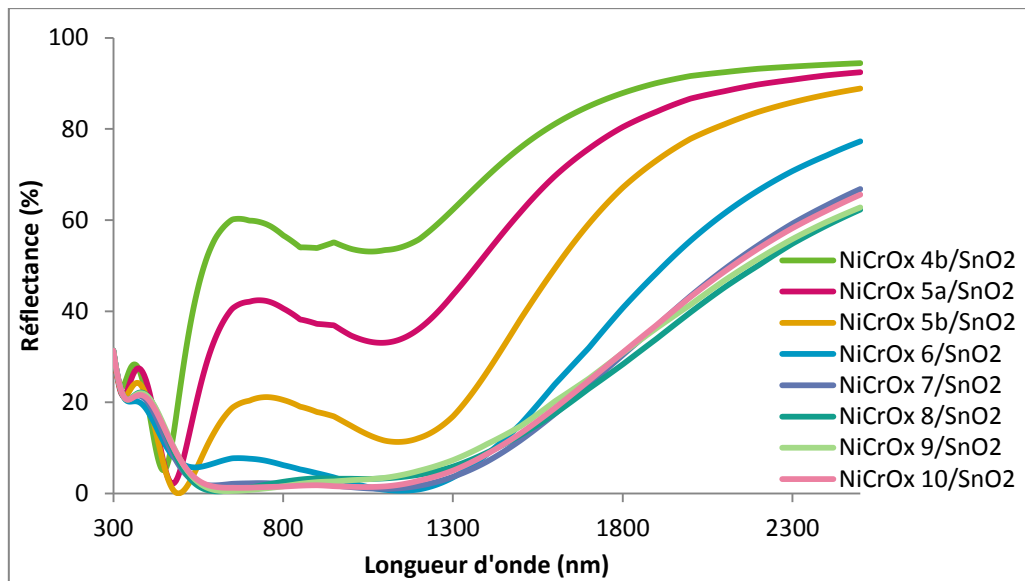


Figure 37: Spectres de réflectance obtenus par simulation d'une bicouche NiCrO_x/ SnO₂ d'épaisseur 70nm/70nm, sur un substrat d'aluminium.

Dans l'optimisation, trois paramètres sont à cerner, la stœchiométrie de la couche de NiCrO_x et les épaisseurs des deux couches (NiCrO_x et SnO_x). Ici, une zone relativement étroite concernant la stœchiométrie de la couche de NiCrO_x a été déterminée et permettra de cibler plus facilement la zone relative de débit d'O₂ à appliquer. Au prochain paragraphe, nous nous intéresserons à la détermination de l'épaisseur de NiCrO_x.

C. Influence de l'épaisseur de la couche NiCrO_x

Dans le chapitre 2, le paragraphe II.B.3. présentait le phénomène d'interférence dans les films minces. Pour rappel, plus une couche est épaisse, plus son spectre de réflectance présente d'oscillations. Un léger changement (de quelques nanomètres) dans l'épaisseur entraîne un changement drastique dans la réflectance. Par exemple, une augmentation d'épaisseur provoque un décalage vers le rouge des minima des oscillations. Pour les diverses stœchiométries, un changement d'épaisseur peut donc influencer la réflectance.

Dans le cas plus précis des compositions discutées dans le paragraphe précédent, il est remarquable que non seulement le paramètre stœchiométrie influence grandement les propriétés optiques mais aussi l'épaisseur (Figure 38). Il est donc impératif de contrôler avec précision l'épaisseur du dépôt. Utiliser la simulation permettra d'estimer précisément l'épaisseur à déposer, mais aussi celle réellement déposée par ajustement de la simulation sur le spectre mesuré. En couplant la simulation avec une mesure directe de l'épaisseur, effectuée par exemple par un profilomètre de type Dektak, il sera possible d'accéder à une estimation

précise de l'épaisseur. La Figure 38 est un exemple concret de l'utilisation de la prédiction pour balayer l'espace des paramètres, épaisseur/composition.

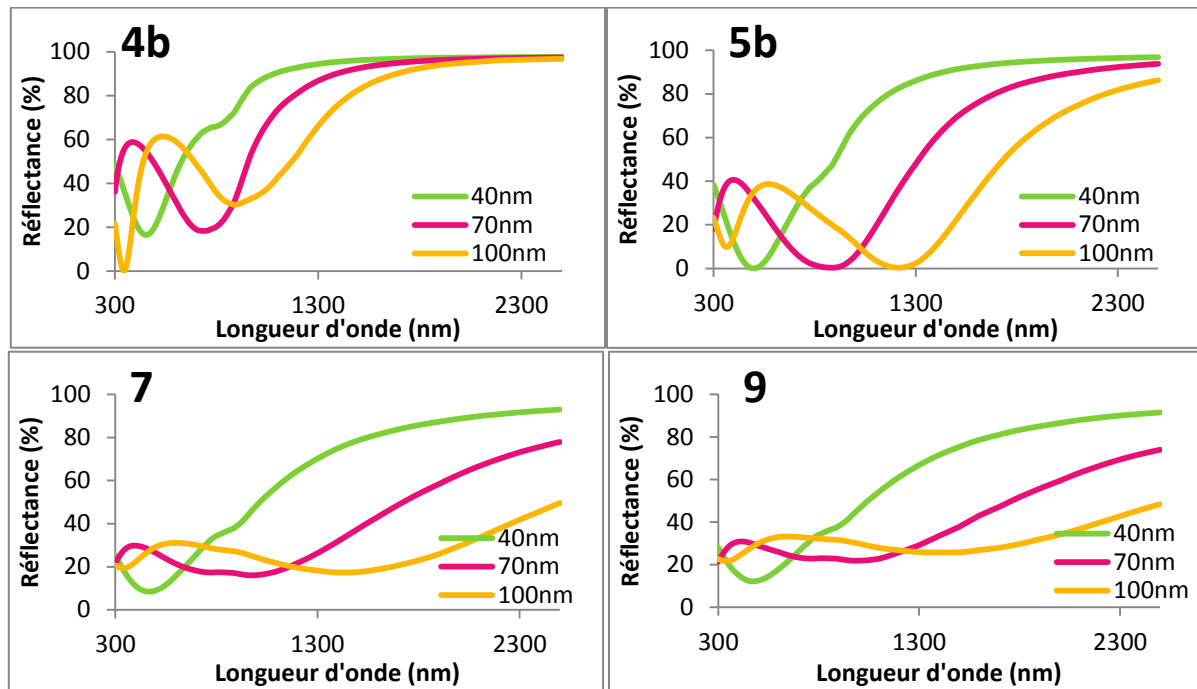


Figure 38: Spectres de réflectance obtenus par simulation à partir des indices de réfraction publiés dans [123], pour une épaisseur de couche de 40nm, 70nm, 100nm sur substrat d'aluminium. Les différentes compositions des couches sont indiquées par les codes 4b, 5b, 7 et 9.

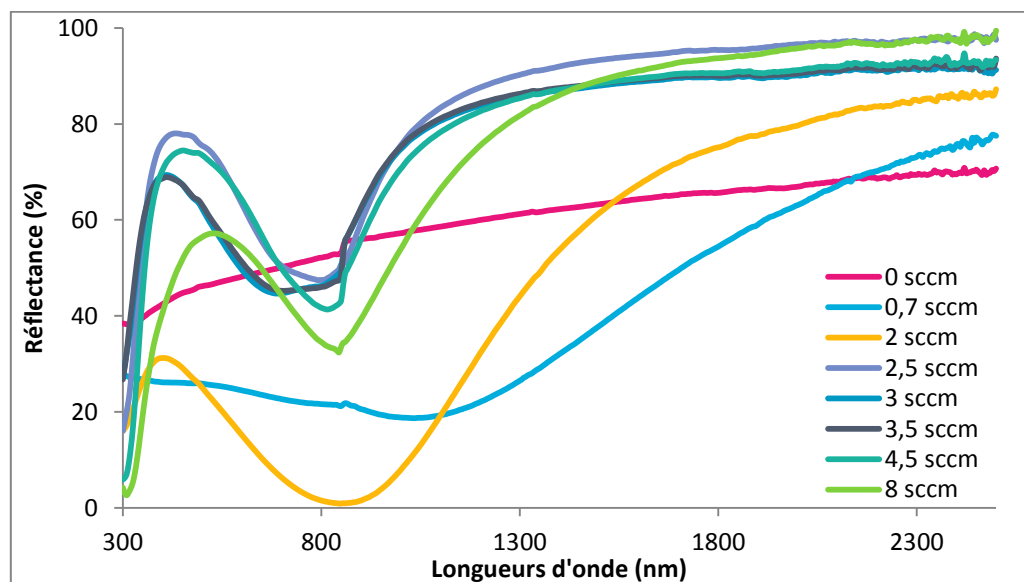
Avec la mise en place des outils de modélisation, il est possible à présent de passer du côté expérimental avec la mise au point réelle de la couche NiCrO_x , en visant les performances maximales, du point de vue de l'absorbance solaire, tout en préservant une faible émissivité thermique. L'un des avantages du revêtement NiCrO_x est qu'il est transparent dans l'infrarouge et cela pour toutes les compositions présentées dans ce paragraphe. L'émissivité basse de l'aluminium est donc préservée dans tous les cas.

V. Optimisation du dépôt de NiCrO_x

A. Débit d'oxygène

Comme déterminé au chapitre précédent, le but de l'optimisation du débit d'oxygène est de retrouver les débits correspondants exactement aux compositions publiées précédemment [123]. Ceci sera le point de départ pour l'obtention d'un absorbeur solaire performant.

Afin de balayer les paramètres du dépôt, une série de couches ont été réalisées : sur aluminium, avec des débits d'oxygène variables et une épaisseur identique de 70nm. Les courbes de réflectance mesurées sur les échantillons sont présentées à la Figure 39.



A partir de ces courbes, il est déjà possible d'établir quelques correspondances avec la Figure 36. Au-delà de 2,5 sccm, les courbes ont un comportement d'oxyde, d'après les simulations obtenues précédemment. Ce qui indique déjà que le comportement que nous recherchons se situe en-deçà de 2,5sccm. La précision du débit appliqué sera donc un paramètre crucial par la suite.

Au contraire, l'échantillon obtenu à 2 sccm est quasiment identique à la composition identifiée 5b. De plus, l'échantillon obtenu à 0,7 sccm est proche de la composition 7. Grâce à ces résultats, il ne reste plus qu'à investiguer les propriétés plus précisément dans la zone entre 2 sccm et 0,7 sccm. Pour les besoins de l'étude et l'estimation de l'absorbance solaire, la couche anti-réfléchissante SnO₂ (70nm) est appliquée au-dessus de la couche NiCrO_x. Pour plus d'informations sur la synthèse de la couche anti-réfléchissante, on se reportera au paragraphe VI.

A nouveau, la différence entre les diverses compositions est flagrante (Figure 40). Déposer cet empilement est vraiment très délicat, tant le spectre de réflectance varie avec la composition (débit d'O₂). Comme identifié lors des simulations, l'échantillon présentant la meilleure absorbance solaire (91,2%) est celui obtenu à 0,7 sccm, s'approchant de la

composition 7. Les autres compositions plus oxydées ne seront pas négligées et serviront plus tard, lors de la création de multicouches de trois ou quatre couches.

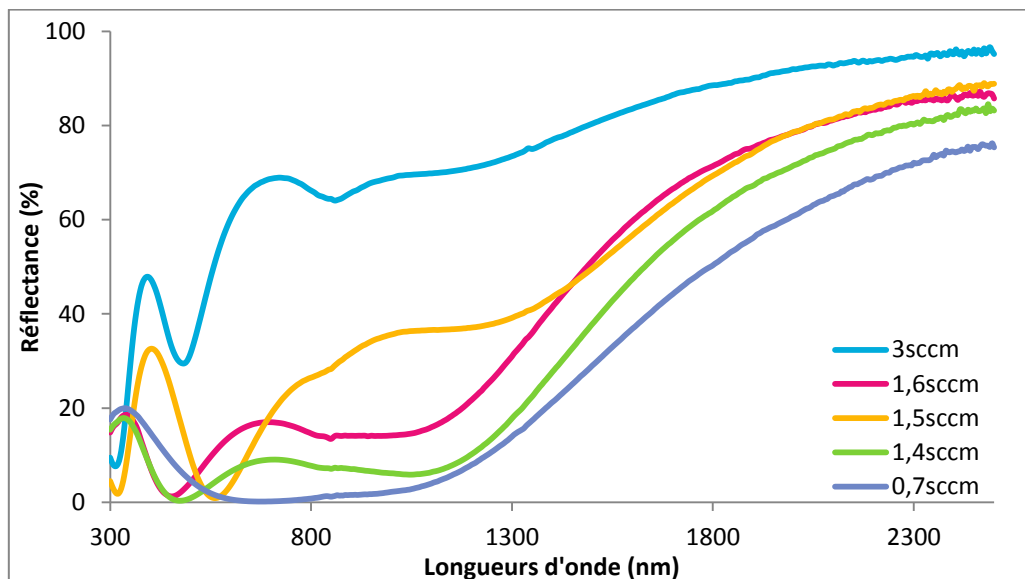


Figure 40: Spectres de réflectance de bicouches NiCrO_x/SnO₂ sur aluminium, d'épaisseurs 70nm/70nm, avec débit d'oxygène variant entre 0,7 et 3 sccm.

B. Epaisseur

L'épaisseur de la couche de NiCrO_x étant un paramètre crucial pour la performance de l'empilement absorbeur, nous allons déterminer le temps de dépôt (correspondant à l'épaisseur) nécessaire à l'obtention de bonnes performances.

C'est grâce à une calibration sur un substrat parfaitement plan (silicium ou verre) qu'il est possible de déterminer le temps de dépôt nécessaire à l'obtention d'une épaisseur précise. Deux épaisseurs ont été déposées : 70 et 90 nm. Comme prédit par la simulation, la courbe de réflectance obtenue pour l'échantillon de 70 nm d'épaisseur de NiCrO_x est exactement la même que pour 70 nm de composition 5b (Figure 38 et Figure 41).

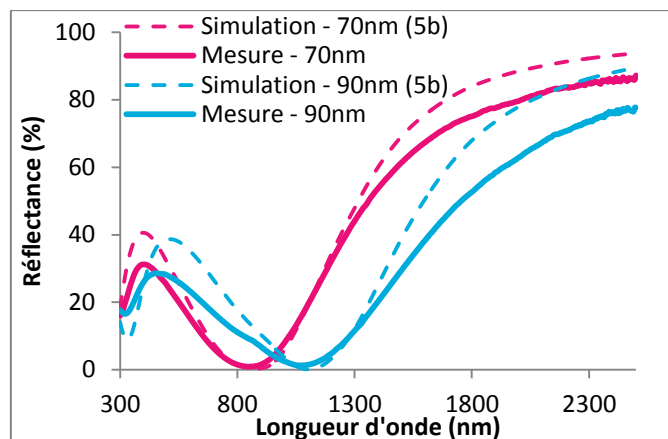


Figure 41: Spectres de réflectance de couches de NiCrO_x sur aluminium, à pression constante (5,2 mTorr) et à débit d'oxygène identique (2 sccm) à deux épaisseurs différentes (70nm et 90nm). En pointillés, spectres de réflectance simulés à partir des indices optiques correspondant à la composition 5b, pour les épaisseurs identiques.

C'est une correspondance assez bonne qui a été obtenue entre mesure et simulation. Grâce à cela, nous pouvons conclure qu'avec un débit d'oxygène de 2 sccm (correspondant à la composition 5b), nous avons obtenu un étalon en termes d'épaisseur et de composition pour obtenir, en relatif, d'autres compositions, comme la composition 7.

C. Pression

Une dernière condition expérimentale reste à étudier : la pression de travail dans la chambre de dépôt. Celle-ci est réglée grâce à l'ouverture ou non de l'étranglement du pompage de la chambre. Les débits restent donc identiques à ceux présentés dans les paragraphes précédents. Si la pression de travail est augmentée, à débit identique, cela signifie que plus d'espèces sont présentes dans la chambre et, en particulier, le gaz réactif d'oxygène. La présence d'une plus grande quantité d'oxygène dans la chambre entraîne une compression de la courbe caractéristique vers les faibles débits. L'optimisation est donc très difficile. A titre d'exemple, deux courbes de réflectance obtenues à débits identiques (2 sccm) et épaisseurs égales (70nm), à deux pressions différentes (10.4 mTorr et 5.2 mTorr) sont présentées (Figure 42). Leurs allures diffèrent de par les états d'oxydation : l'échantillon obtenu à 10.4 mTorr est plus transparent et plus oxydé que son homologue obtenu à 5.2 mTorr, impliquant bien un décalage de comportement par rapport à l'hystérésis obtenue à 5.2 mTorr.

Par conséquent, il sera très difficile de travailler à « haute pression », ce qui réduit encore le degré de liberté sur le réglage de l'oxygène à une précision de 0.1 sccm. La pression sera donc choisie à sa plus faible valeur (5.2 mTorr) afin de maximiser la flexibilité au niveau des compositions via le réglage du débit.

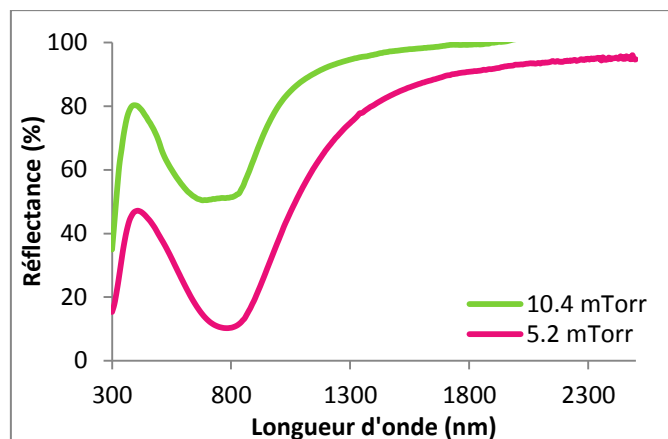


Figure 42: Spectre de réflectance de couches de NiCrOx sur aluminium, à épaisseur constante (70nm) et débit identique (2 sccm) à deux pressions différentes (10,4 mTorr et 5,2 mTorr).

Les conditions de dépôt déterminées ici seront corrélées aux compositions chimiques dans le chapitre 5 II.C.

VI. Optimisation de la couche anti-réfléchissante

A. Hystérésis

Afin de déterminer le débit d'oxygène correspondant au mode empoisonné de la cible d'étain, qui permet d'approcher la composition stœchiométrique de l'oxyde d'étain SnO_2 , l'hystérésis a été mesurée sous un débit de 30 sccm d'argon. Comme l'étain est un matériau dont la température de fusion est basse (231,9°C [125]), il faut éviter l'échauffement de la cathode lors de la pulvérisation. Une puissance surfacique adaptée a donc été utilisée 1,8 W.cm^{-2} .

L'étain est très réactif avec l'oxygène, tout comme l'est l'alliage nichrome. La transition entre le mode métallique et le mode empoisonné démarre ainsi quasi immédiatement après quelques sccm d'oxygène (Figure 43). A partir de 50 sccm, la transition s'atténue pour laisser place à une courbe de pente plus faible, voire nulle. Comme la couche anti-réfléchissante est obtenue dans un régime pauvre en gaz inerte comparé au gaz réactif, la cible est fortement empoisonnée et la vitesse de croissance de la couche en est fortement impactée. Pour assurer la stœchiométrie de la couche, un débit de 50 sccm a été choisi pour les futurs dépôts, il permet de ce fait, un optimum entre rapidité de croissance et oxydation de la couche.

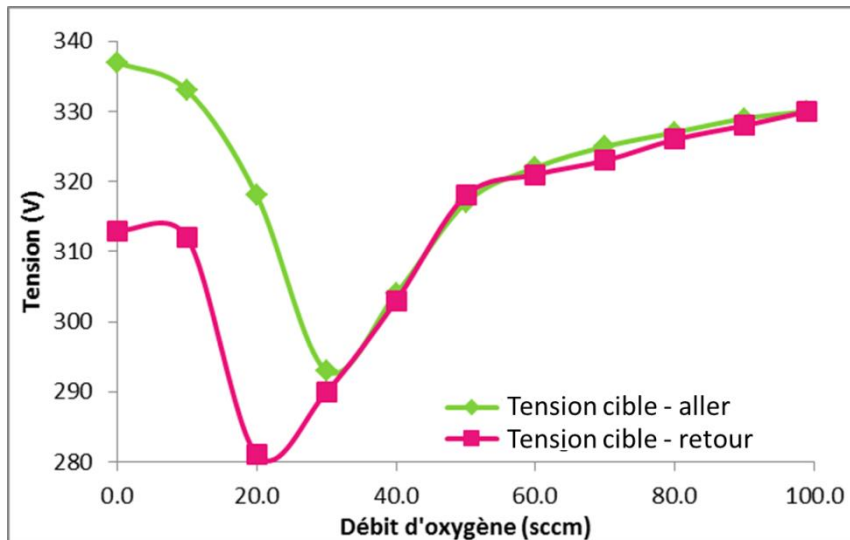


Figure 43: Courbe caractéristique obtenue sur la cible de Sn avec 30 sccm d'Argon.

B. Propriétés optiques de la couche anti-réfléchissante

Les conditions de dépôts ont été déterminées concernant l'étain. Sur la Figure 44, la courbe de réflectance d'une couche de 70 nm d'oxyde d'étain a été mesurée et comparée à une simulation. La couche est bien quasi-transparente comme voulu, pour son effet anti-réfléchissant.

Toutefois, nous pouvons remarquer qu'une certaine différence existe malgré une allure similaire. Ceci s'explique ici par l'utilisation d'indices optiques tabulés [117] obtenus sur un matériau massif. La couche déposée ici n'est de plus pas exactement à la stœchiométrie voulue : SnO_2 . Nous préciserons ce constat dans les chapitres suivants. Néanmoins, nous utiliserons ces indices puisque la différence reste tolérable et nous verrons que son rôle de couche anti-réfléchissante est très bien assuré.

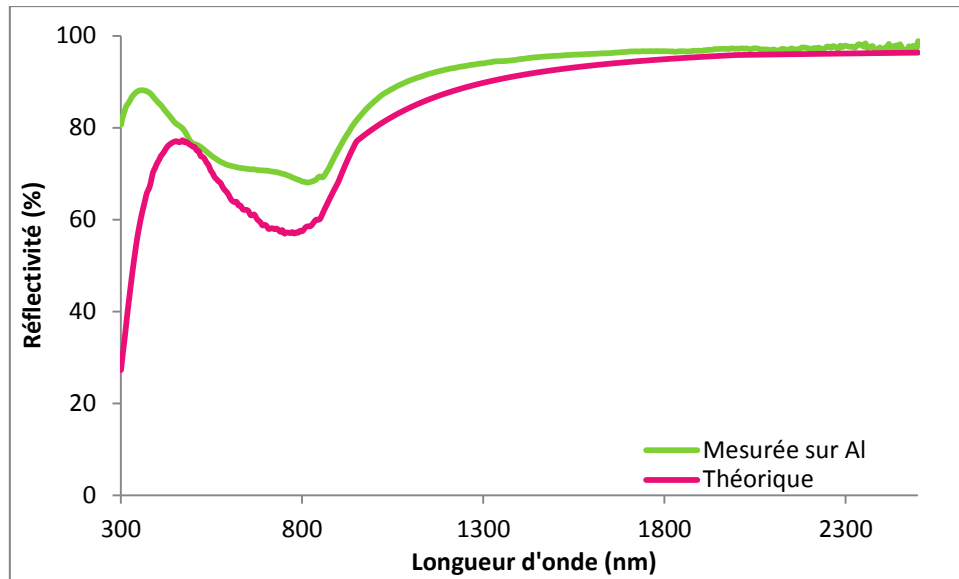


Figure 44: Comparaison entre théorie et mesure de la réflectance d'une couche d'oxyde d'étain sur aluminium d'épaisseur 70nm.

C. Influence de la couche anti-réfléchissante

En vue de l'optimisation de la couche anti-réfléchissante utilisée, l'épaisseur idéale de revêtement SnO_2 va être déterminée. La composition de ce revêtement étant fixée, le seul paramètre variable restant est l'épaisseur. Une simulation à partir des indices optiques du matériau SnO_2 , publiés dans [117], est présentée à la Figure 45.

Tout d'abord, il est remarquable que l'effet d'une variation notable de l'épaisseur (entre 40 nm et 90 nm) de la couche anti-réfléchissante n'impacte que peu la réflectance. En effet, malgré une variation de 30nm entre les deux épaisseurs les plus fines (40 nm et 70 nm), la réflectance ne varie pas drastiquement, surtout en comparaison avec la couche absorbante. En conclusion, l'épaisseur idéale semble être de 70nm, permettant d'abaisser de façon efficace la réflectance dans le domaine spectral UV-visible.

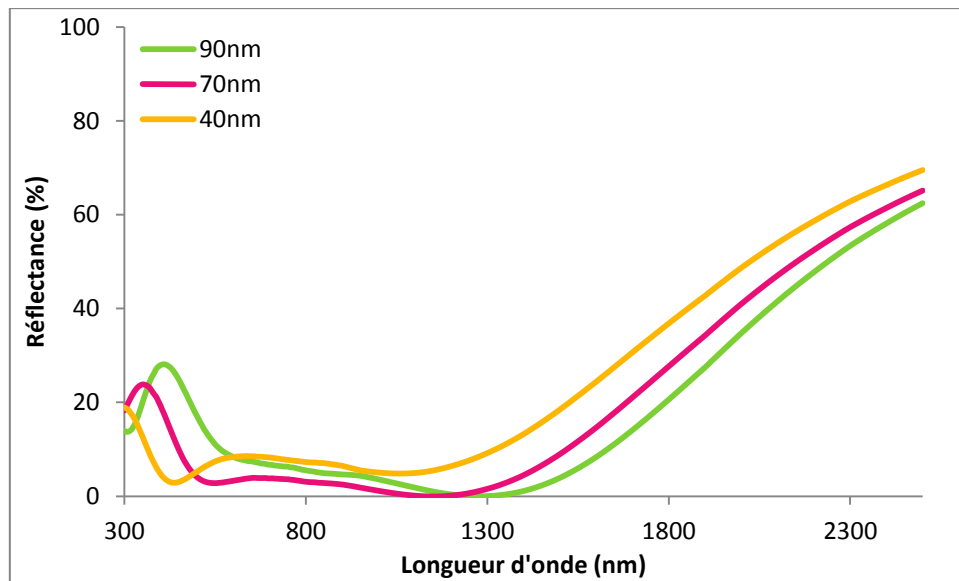


Figure 45: Spectres de réflectance obtenus par simulation à partir des indices de réfraction publiés dans [117], pour des épaisseurs de couche anti-réfléchissante de 40nm, 70nm, 90nm et une couche de NiCrOx, de composition numérotée 7, de 70nm déposées sur un substrat d'aluminium.

Chapitre 4

Multicouches et absorbeurs solaires

I. Introduction

Ce chapitre vise à présenter les différents systèmes d'absorbeurs solaires qui ont été réalisés durant cette thèse ainsi que le processus qui a conduit à leur élaboration. Par la suite, des caractérisations optiques attesteront de leur efficacité. Afin de mieux comprendre les composants de ces systèmes, un focus comparatif sur les couches NiCrO_x , à la base des propriétés remarquables des systèmes, sera réalisé grâce aux caractérisations chimique, structurale et électrique. Pour finir, les systèmes réalisés seront soumis aux tests de vieillissement accéléré visant à garantir les performances des plaques absorbantes pendant 25 ans.

II. Multicouches étudiées

A. Conception et production des multicouches

1. Point de vue théorique

La multicouche inspirée d'un système d'absorbeur tandem est construite pour maximiser l'absorption optique dans le domaine spectral correspondant au spectre solaire, soit l'UV-visible-NIR. Cette absorption apparaît grâce à deux effets simultanés (piégeage et anti-reflet), liés au choix des matériaux utilisés. Ici, le but est de réaliser un piège à lumière, thématique bien connue dans le cadre du photovoltaïque [126].

En ce qui concerne les absorbeurs solaires, la première approche consiste à choisir les couches de façon à ce que la partie réelle de l'indice de réfraction soit de plus en plus grande, à mesure que la couche est proche du substrat métallique. Un tel système se rapproche donc d'un système de couches anti-réfléchissantes les unes par rapport aux autres, se rapprochant ainsi d'une couche à gradient d'indice, piégeant ainsi le rayonnement. Cette approche ne prend en compte que la partie réelle de l'indice de réfraction. Toutefois, ici, les couches considérées possèdent une partie imaginaire de l'indice de réfraction non nulle et nous verrons que cela peut aussi avoir un effet bénéfique sur l'aptitude à absorber le rayonnement.

En effet, la partie imaginaire de l'indice de réfraction est directement liée à la capacité de la couche à absorber le rayonnement, ainsi que le traduit la loi de Beer-Lambert (2.17). Autrement dit, pour absorber efficacement le rayonnement, la multicouche doit être construite de façon à ce que la partie imaginaire de l'indice de réfraction augmente avec la profondeur

(selon z). Avec ces conditions, cet empilement permettra un piégeage de plus en plus important avec la profondeur et l'absorption sera alors très efficace.

Soit un système, décrit à la Figure 46, dont les conditions suivantes peuvent être écrites, en accord avec les principes énoncés dans le paragraphe précédent :

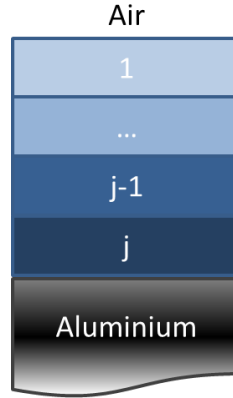


Figure 46: Schéma d'un empilement idéal pour les absorbeurs solaires avec l'indice de réfraction complexe de la couche j noté $N_j = n_j + ik_j$.

$$\begin{aligned} 1 \leq n_1 \leq \dots \leq n_{j-1} \leq n_j \leq n_{Al} \\ 0 \leq k_1 \leq \dots \leq k_{j-1} \leq k_j \leq k_{Al} \end{aligned} \quad (4.1)$$

Les conditions ainsi énoncées constituent les conditions nécessaires aux meilleures performances pour les absorbeurs solaires, toutefois elles ne sont pas suffisantes pour obtenir la réflectance minimale. Pour réaliser une optimisation des performances, il faudra tenir compte également des épaisseurs d_j .

2. Systèmes étudiés et synthèse des couches

En mettant en application les lignes directrices précédemment énoncées, les systèmes étudiés dans cette thèse ont été imaginés d'après les hypothèses formulées en 4.1. Ils sont présentés à la Figure 47.

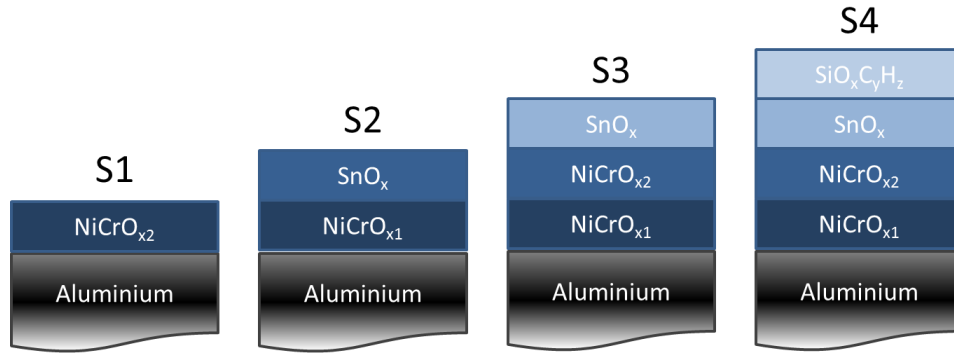


Figure 47: Schéma des différents systèmes étudiés dans ce chapitre, de 1 à 4 couches. En moyenne, les parties réelles des indices de réfraction mis en jeu sont : $n_{\text{NiCrO}_{x1}} \sim 3$, $n_{\text{NiCrO}_{x2}} \sim 2,5$, $n_{\text{SnO}_x} \sim 2$ et $n_{\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z} \sim 1,5$.

Il est à noter que les systèmes S1, S2 et S3 respectent tous le principe d'un absorbeur tandem, i.e. combinaison d'une couche cermet et d'une couche anti-réfléchissante. Les systèmes S3 et S4 présentent deux couches cermets, celles-ci sont bien entendu synthétisées de façon à respecter les conditions énoncées en 4.1. Ainsi la couche appelée NiCrO_{x2} est-elle plus diélectrique que la couche NiCrO_{x1} ($n_{x1} > n_{x2}$). La couche anti-réfléchissante utilisée dans les systèmes S2, S3 et S4 est l'oxyde d'étain, dont la partie réelle de l'indice de réfraction est relativement constante, $n_{\text{SnO}_x} \sim 2,0$, sur le domaine spectral de l'UV-NIR. Pour le système S4, une dernière couche a été ajoutée, telle que la partie réelle de son indice de réfraction soit inférieure à 2,0. Le choix a été porté sur une couche de silice, obtenue par PACVD⁸ à partir d'un précurseur de type hexaméthylidisiloxane, aussi appelé HMDSO (Figure 48), dont la partie réelle de l'indice de réfraction est en moyenne égale à 1,45, sur le domaine spectral visé.

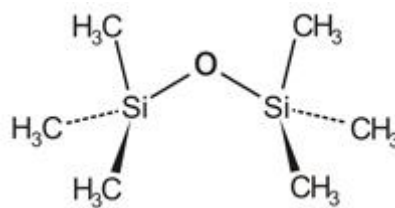


Figure 48: Composition et structure chimique de l'HMDSO.

3. Conditions de dépôt des couches cermets

Les couches cermet sont toutes deux déposées à partir d'une cible de nichrome (80w% Ni- 20w% Cr), à une puissance de 200W et une pression de 5.2 mTorr. Pour rappel, ces conditions correspondent à celles utilisées pour obtenir la courbe d'hystérésis au chapitre 3 – III. Les résultats obtenus à partir de cette courbe peuvent donc être utilisés.

⁸ PACVD= Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition.

Concernant les débits d'oxygène permettant la synthèse des couches, ils ont été choisis par rapport aux propriétés présentées à la Figure 40. La composition NiCrO_{x1} est produite avec 50 sccm d'argon et 0,7 sccm d'oxygène, pour l'obtention d'une réflectivité se rapprochant d'un métal. La composition NiCrO_{x2} est produite avec 50 sccm d'argon et 1,7 sccm d'oxygène, permettant la production d'une couche plus diélectrique.

4. Conditions de dépôt des couches anti-réfléchissantes

La couche anti-réfléchissante d'oxyde d'étain est produite dans les conditions choisies au chapitre précédent. La couche de silice quant à elle est la seule produite par PACVD. Les conditions de dépôts sont celles habituellement utilisées au CRM Group et n'ont pas été modifiées. Elles sont les suivantes : une pression de 99 mTorr, une tension de décharge de 365V, un débit d'Ar de 250 sccm et un débit d'HMDSO de 2 sccm. Ces conditions produisent une silice dite organique, qui présente des résidus organiques dans sa matrice, engendrant une couche de composition $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$. La silice organique a été choisie par rapport à la silice inorganique pour obtenir une vitesse de dépôt bien plus rapide (due à sa densité inférieure) [127].

B. Optimisation itérative et propriétés optiques des systèmes étudiés

Le processus d'optimisation des multicouches pour les absorbeurs solaires a été réalisé par itération, suivant une étude paramétrique des conditions de dépôt. L'étude des performances de multicouches impose une optimisation car l'ajout d'une couche supplémentaire ne permet pas toujours de rester dans la fenêtre optimale de la multicouche initiale (épaisseurs et compositions). Dans un contexte complexe d'optimisation, à la fois des épaisseurs et des compositions, l'optimisation itérative est la voie adaptée par rapport à une optimisation globale. Dans le cas d'une optimisation globale, on réalise une exploration systématique de tous les paramètres. Ceci implique de tester un très grand nombre de combinaisons, ce qui représente un temps d'expérimentation très long. Dans l'optimisation itérative, le résultat précédent sert toujours de base au nouvel essai, permettant ainsi un processus d'optimisation plus simple et rapide.

D'après le chapitre précédent, nous avons déterminé les stœchiométries optimales des monocouches. Toutefois, lorsqu'elles sont incorporées dans des multicouches, soit plus de deux couches, une optimisation des épaisseurs et des compositions (indices optiques)

s'impose, car l'ajout d'une couche supplémentaire dans une multicouche entraîne un changement de valeur des épaisseurs optimales de la multicouche initiale. Pour rappel, l'optimisation des débits d'oxygène permet de faire varier les compositions et donc d'ajuster les indices optiques. Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à la construction itérative des multicouches comportant 1 à 4 couches aux performances élevées. Le débit d'oxygène indiqué dans les conditions expérimentales est toujours injecté avec un débit de 50sccm d'argon.

1. Système S1

Le système monocouche S1, composé d'une seule composition NiCrO_{x2} , a déjà été optimisé du point de vue de la sélectivité dans le chapitre précédent. Pour rappel, le débit d'oxygène idéal pour l'obtention d'une monocouche NiCrO_{x2} est de 1,7sccm pour une épaisseur de 70nm. Ses performances optothermiques s'élèvent à $\alpha=78,0\%$ et $\varepsilon=1,2\%$.

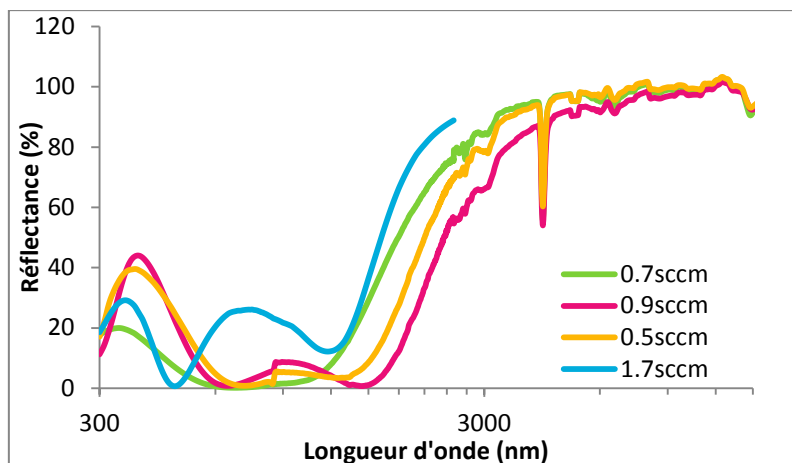
2. Système S2

Le système S2 est composé d'une couche absorbante et d'une couche anti-réfléchissante. Grâce aux simulations de réflectance présentées au chapitre précédent, l'optimum de l'épaisseur de la couche anti-réfléchissante a été déterminé à 70nm. Ce paramètre est conservé dans tous les paragraphes suivants (sauf mentionné). De plus, le choix de l'épaisseur de 70nm de NiCrO_x a été basé sur l'optimisation précédente (système S1) et les simulations ont déjà présentées au chapitre précédent.

		Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
Couche NiCrO_{x1}	Epaisseur	70nm			
	Débit d' O_2	0.5	0.7	0.9	1.7
Couche AR - SnO_x	Epaisseur	70nm			

Tableau 4: Conditions d'essai pour le système S2

Sur la Figure 49, le spectre de réflectance de quatre échantillons bicouches $\text{NiCrO}_x/\text{SnO}_x$ est présenté, dont le débit d'oxygène utilisé pour déposer la couche de NiCrO_x a varié entre 0.5 sccm et 1.7 sccm (conditions détaillées au Tableau 4 ci-dessus). L'épaisseur de ces couches a été gardée constante à 70nm, telle que déterminée au chapitre précédent par les simulations.



Débits d'O ₂	α	ε (à 100°C)
0,5 sccm	88.5%	1.2%
0,7 sccm	91.2%	1.9%
0,9 sccm	89.8%	4.2%
1,7 sccm	67.2%	XXX

Figure 49: Spectres de réflectance d'échantillons bi-couche NiCrO_x/SnO_x, dont la couche de NiCrO_x a été déposée avec quatre débits différents (0.5, 0.7, 0.9 et 1.7 sccm), voir Tableau.

Avec un débit de 0.7sccm d'O₂, l'absorbance atteint 91.2% tout en gardant l'émissivité inférieure à 5%, en la limitant à 1.9%. C'est la meilleure composition obtenu pour le système S2. Notons tout de même les piètres performances obtenues pour l'équivalent du système S1+AR (70nm), qui témoigne du sens d'une optimisation itérative pour chacun des systèmes.

Par rapport à la nomenclature des couches présentée à la Figure 47, la composition NiCrO_{x1} correspond donc à un débit d'oxygène de 0.7sccm.

3. Système S3

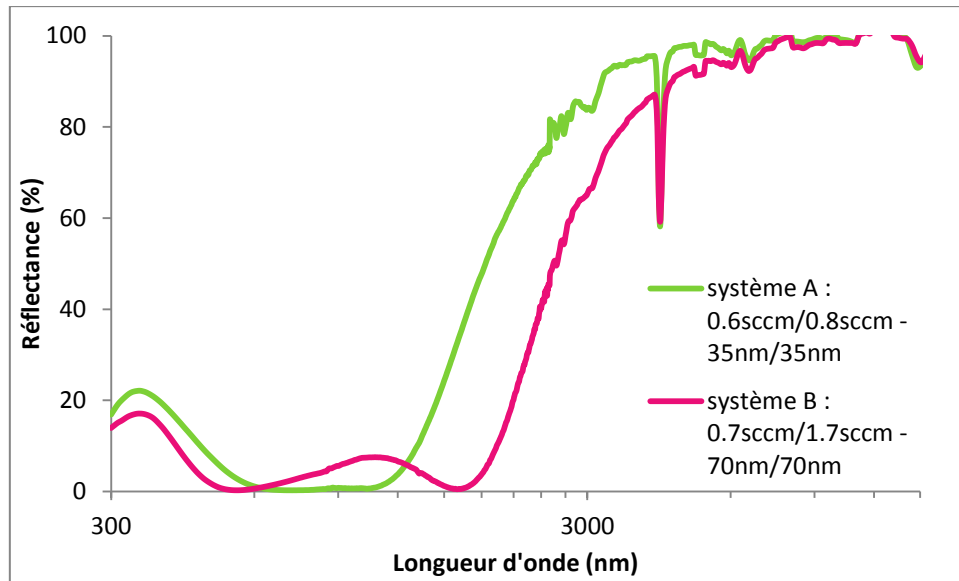
En accord avec la méthodologie présentée en début de chapitre visant à s'approcher d'un gradient d'indice idéal, un système tri-couche est à l'étude. Deux essais ont été menés selon deux logiques. Les deux systèmes sont présentés dans le Tableau 7.

		Essai 1	Essai 2
Couche Abs 1 - NiCrO _x	Epaisseurs	35nm	70nm
	Débits d'O ₂	0.6	0.7
Couche Abs 2 - NiCrO _x	Epaisseurs	35nm	70nm
	Débits d'O ₂	0.8	1.7
Couche AR - SnO _x	Epaisseur	70nm	

Tableau 5: Conditions d'essai pour le système S3.

L'approche couple la variation des deux paramètres, épaisseur et débit d'oxygène, simultanément. Cette approche a été réalisée de façon à minimiser le nombre de tentatives. D'une part, l'essai 1 reproduit, à partir de l'optimum S2, un empilement proche de ce dernier. D'autre part, l'essai 2 s'inspire de l'approche employée par Zhao [49] en augmentant l'épaisseur totale de la multicouche et en utilisant un gradient plus important entre les couches absorbantes. Dans cet article, il a été mis en évidence l'effet d'une épaisseur plus importante sur le spectre de réflectance. En effet, plus l'épaisseur de l'empilement est importante, plus le nombre de minima dans le spectre de réflectance est grand. Ainsi, l'empilement plus épais permet-il de faire apparaître un second minimum de réflectance dans la gamme UV-visible, propice à l'amélioration de l'absorbance solaire.

Sur la Figure 50, les spectres de réflectance des deux empilements sont présentés. Cette figure permet de comprendre l'importance de l'utilisation d'un empilement plus épais. L'effet des interférences est globalement positif car le domaine spectral absorbé par l'empilement est plus large (700nm-1800nm) que celui de l'empilement plus mince (600nm-1200nm). En ce qui concerne le gradient d'indice, il apparaît préférable de produire un écart important entre les indices optiques des couches de NiCrO_x , induisant une évolution plus linéaire de l'indice optique avec la profondeur. Pour l'essai 1, dont la combinaison épaisseur/composition est proche du système S2, l'impact du gradient (constitué par les deux couches NiCrO_x de compositions différentes) sur les performances optothermiques est très faible. En revanche, pour l'essai 2, l'effet du gradient est clairement positif. En effet, l'utilisation d'un gradient produit une absorbance solaire à hauteur de 95.3%, pour une émissivité thermique de 2.9%. Etant donné que l'absorbance prime toujours sur l'émissivité, l'absorbance solaire étant supérieure pour l'essai 2, malgré une légère augmentation de l'émissivité thermique (maintenue cependant inférieure à 5%), l'essai 2 permet de réaliser les performances les plus remarquables. Ces valeurs sont parmi les meilleures de la littérature. En conclusion, le système S3, optimisé itérativement, est composé comme ce suit : NiCrO_{x1} (0.7sccm – 70nm), NiCrO_{x2} (1.7sccm – 70nm), SnO_x (70nm).



Références	α	ε (à 100°C)
Tri-couche NiCrO_x (0.6sccm)/ NiCrO_x (0.8sccm)/ SnO_x	91.7%	1.4%
Tri-couche NiCrO_x (0.7sccm)/ NiCrO_x (1.7sccm)/ SnO_x	95.3%	2.9%

Figure 50: Spectres de réflectance de deux échantillons tri-couche $\text{NiCrO}_{x1}/\text{NiCrO}_{x2}/\text{SnO}_x$, dont la couche de NiCrO_{x2} a été réalisée avec deux débits différents (0.8 et 1.7 sccm), voir Tableau. L'épaisseur des couches NiCrO_x a également varié entre 35nm et 70nm respectivement.

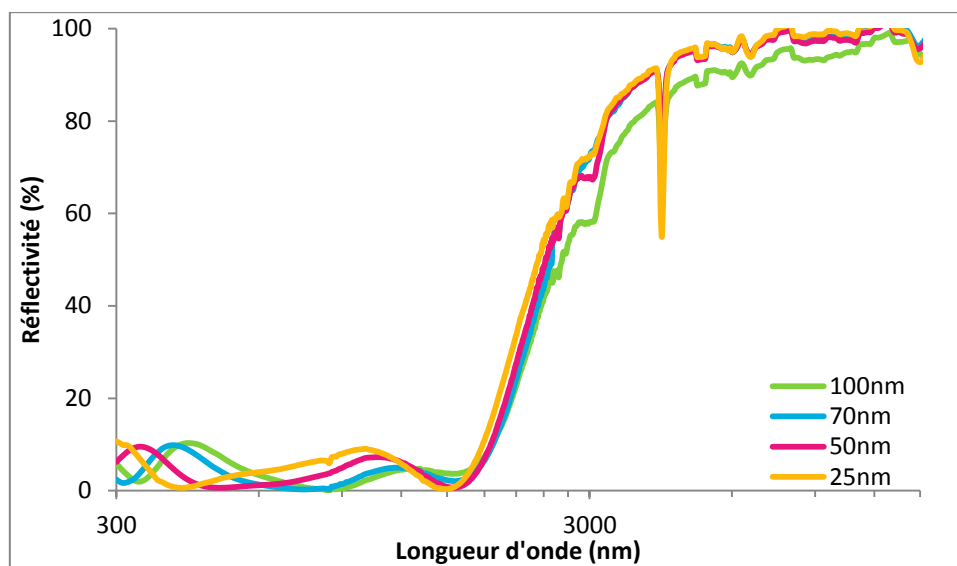
4. Système S4

Dans le système S4, c'est par l'ajout d'une seconde couche anti-réfléchissante que l'amélioration de l'absorbance solaire se fera. Pour cela, 4 essais ont été effectués sur un même empilement de base. Les couches absorbantes ont été conservées par rapport au système S3, puisque l'absorption couvrait déjà un large domaine spectral (700-1800nm). La couche anti-réfléchissante SnO_x a également été conservée. Le choix de l'épaisseur de la couche SiO_x a été réparti entre 25 nm et 100 nm arbitrairement, afin de balayer régulièrement la gamme. Le détail des conditions est présenté dans le Tableau 6.

		Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
Couche Abs 1 - NiCrO _x	Epaisseur	70nm			
	Débit d'O ₂	0.7sccm			
Couche Abs 2 - NiCrO _x	Epaisseur	70nm			
	Débit d'O ₂	1.7sccm			
Couche AR 1 - SnO _x	Epaisseur	70nm			
Couche AR 2 - SiO _x	Epaisseurs	25nm	50nm	70nm	100nm

Tableau 6: Conditions d'essai pour le système S4.

Les spectres de réflectance des quatre empilements sont présentés à la Figure 51. L'impact de l'épaisseur de la couche de SiO_x est surtout visible par la création d'interférences de films minces et le décalage vers les grandes longueurs d'onde des minima d'interférence lorsque l'épaisseur augmente. Après calcul de l'absorbance solaire et de l'émissivité thermique, le meilleur empilement est celui correspondant à l'épaisseur de 70nm avec une absorbance solaire de 96.1% et une émissivité thermique de 2.2%. De surcroit, une multicouche comportant deux couches anti-réfléchissantes n'a jamais été publiée, qui plus est avec de telles performances.



Références	α	ε (à 100°C)
100nm	95.3%	6.4%
70nm	96.1%	2.2%
50nm	95.8%	2.3%
25nm	93.9%	2.1%

Figure 51: Spectres de réflectance de quatre échantillons quadri-couche NiCrO_{x1}/NiCrO_{x2}/SnO_x/SiO_x, dont la couche de SiO_x a été réalisée avec quatre épaisseurs différentes, entre 25nm et 100nm.

5. Bilan

En bilan de cette optimisation itérative, les spectres de réflectance des meilleurs empilements obtenus comportant une, deux, trois et quatre couches en termes de performances optothermiques sont présentés à la Figure 52. Notons que le pic d'absorption étroit dû à la liaison O-H de l'eau, présent sur les spectres précédents à environ 4200nm, a été supprimé. Une interpolation linéaire a été réalisée pour présenter cette figure. Les performances optothermiques des quatre systèmes sont présentées dans le tableau récapitulatif ci-dessous (Tableau 7).

Pour déterminer le meilleur empilement, deux critères successifs doivent être appliqués. La première sélection se fait via le critère d'absorbance solaire minimale de 95%. Cela réduit les candidats aux systèmes S3 et S4. L'émissivité thermique étant inférieure à 5% dans les deux cas, c'est le critère de la sélectivité qui va trancher. La sélectivité s'exprime comme le ratio α/ε qui permet de discriminer des performances proches. Ici, le système S4 possède une sélectivité égale à 43, supérieure à celle du système S3, égale à 33. Le meilleur système produit est donc le système à quatre couches : $\text{NiCrO}_{x1}/\text{NiCrO}_{x2}/\text{SnO}_x/\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, dont les épaisseurs valent respectivement 70nm/70nm/35nm/70nm.

Systèmes	α	ε (à 100°C)	Sélectivité (α/ε)
S1	78,0%	1.2%	65
S2	91.2%	1.9%	48
S3	95.3%	2.9%	33
S4	96.1%	2.2%	43

Tableau 7: Récapitulatif des performances optothermiques des différents empilements

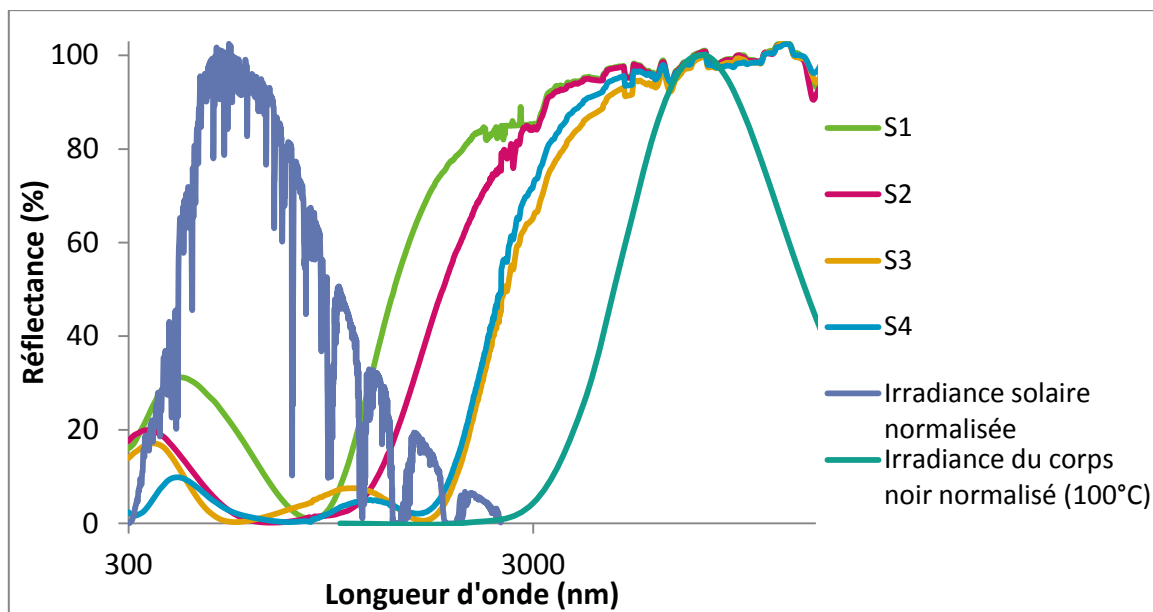


Figure 52: Spectres de réflectance des empilements S1-S4 optimisés, accompagnés de l'irradiance solaire et de l'irradiance du corps noir de l'absorbeur solaire.

C. Composition chimique

Pour compléter la caractérisation des couches composant les empilements S1 à S4, une étude de la composition chimique de chacune des couches a été réalisée par XPS. Par la mesure des énergies de liaison à différentes profondeurs dans l'empilement, un profil de composition a pu être établi (Figure 53). Grâce à ce profil, il est possible de déterminer la composition élémentaire de chaque couche ainsi que de détecter les oxydations de surface/interface.

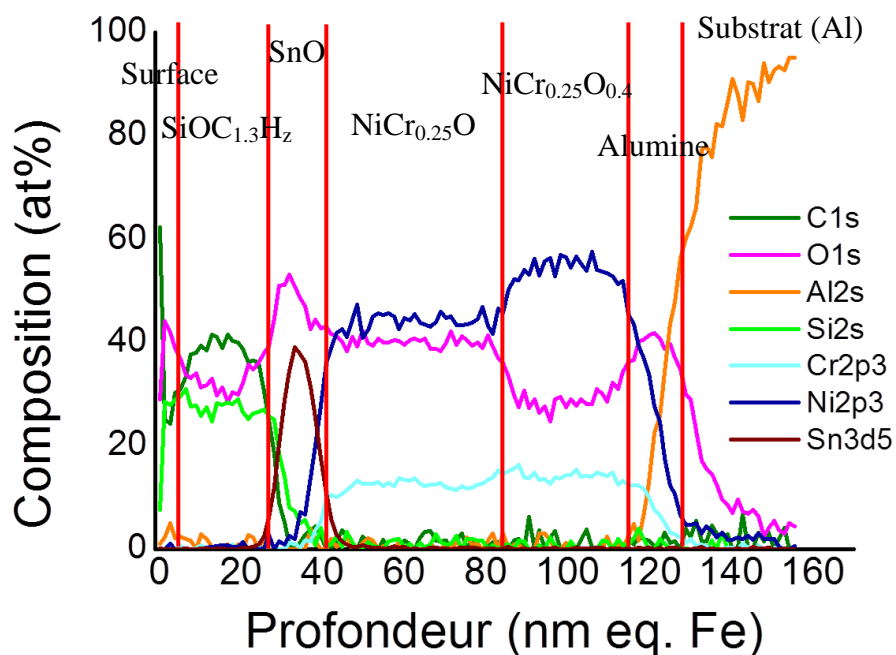


Figure 53: Profil de composition chimique obtenu par XPS sur le système S4 ⁹.

D'après ce profil, sept compositions différentes sont identifiables (délimitées par les lignes verticales rouges sur la Figure 53). Tout d'abord, les compositions exactes des quatre couches, présentes dans l'empilement S4 sont identifiées. Ainsi, pour les couches de NiCrO_x , le rapport Ni/Cr de la cible à partir de laquelle les couches sont synthétisées (cible Ni-Cr 80w%-20w%) est identique à celui reporté sur ce profil : quatre fois moins de Cr que de Ni. De plus, la couche de NiCrO_{x1} ($x_1=0,4$) comporte moins d'oxygène que la couche NiCrO_{x2} ($x_2=1$), comme attendu d'après les conditions de dépôt. Concernant la couche anti-réfléchissante en contact avec la NiCrO_{x2} , l'oxyde formé se situe entre l'oxyde SnO et SnO_2 . La silice organique déposée par PACVD, seconde couche anti-réfléchissante, est en grande partie composée de silice, mais la phase carbonée est non négligeable.

D'autre part, sur ce profil est également identifiable le substrat d'aluminium utilisé, ainsi que sa couche d'oxyde natif, l'alumine. Enfin, en surface de l'échantillon, une contamination carbonée est visible, habituelle des composés en contact avec l'atmosphère, non conservés en chambre propre. La résistance en température de ces compositions sera évaluée dans ce chapitre au paragraphe IV.C.

⁹ Un mot sur l'unité de l'axe des abscisses : elle est en effet exprimée en « nm équivalent fer ». Ceci signifie que l'épaisseur indiquée serait exacte, si le matériau étudié était du fer pur. En réalité, pour obtenir l'épaisseur réelle de notre empilement, il faudrait disposer de références calibrées afin de déterminer la vitesse de pulvérisation de chaque composition (donc pour chaque couche). Les épaisseurs données ne sont donc pas correctes et ne sont données qu'à titre indicatif. Elles dépendent en réalité du rapport de la vitesse de pulvérisation des composés avec celle du fer.

Dans ce manuscrit, afin de préserver les notations et de ne pas alourdir les appellations, les notations NiCrO_{x1} et NiCrO_{x2} seront utilisées.

III. Focus sur les couches NiCrO_x

Etant donné que les couches NiCrO_x sont au cœur de l'amélioration des performances optothermiques, ce paragraphe sera consacré à leur étude comparative d'un point de vue chimique, structural et électrique. Pour rappel, ces deux couches possèdent des propriétés optiques très différentes dans le domaine UV-visible-NIR, malgré les différences minimales qui existent dans leur procédé de fabrication. Ceci pointe encore la criticité de l'ajustement des conditions de dépôt pour obtenir la composition cermet souhaitée. Pour preuve, leur réflectance spectrale dans le domaine concerné est présentée à la Figure 54, ci-dessous.

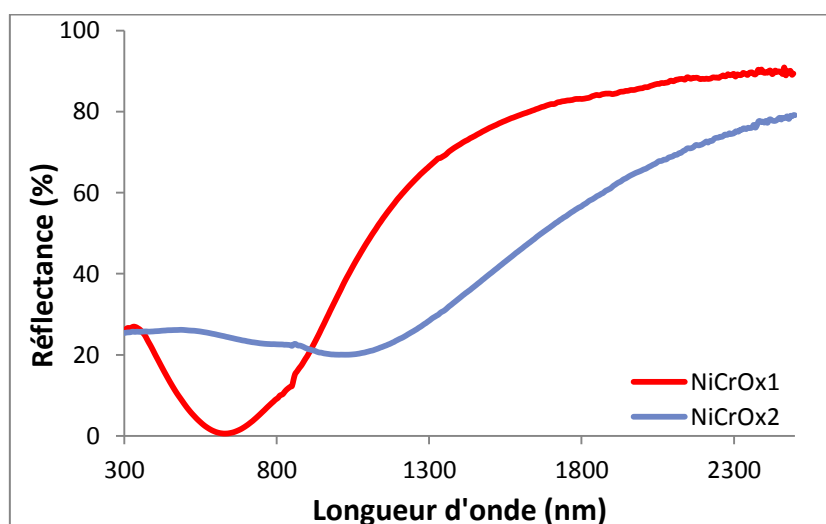


Figure 54: Spectres de réflectance des échantillons NiCrO_{x1} et NiCrO_{x2} sur aluminium, déposés avec un débit d'oxygène respectivement égal à 0,7 et 1,7 sccm.

A. Etude approfondie de la composition chimique des couches NiCrO_x

Afin de mieux comprendre les différences qui existent entre les deux couches de NiCrO_x , qui, pour rappel, ont pour seule différence le débit d'oxygène utilisé lors de leur synthèse (0.7sccm O_2 pour NiCrO_{x1} et 1.7sccm O_2 pour NiCrO_{x2}), l'étude de la composition chimique est cruciale, car elle apporte des informations discriminantes. Cette étude a été réalisée par XPS sur un instrument PHI-Quantum 2000.

Tout d'abord, les spectres XPS associés au chrome Cr2p se superposent parfaitement (Figure 55A), attestant que l'élément chrome est présent dans les deux couches, dans un

même état chimique et un même état d'oxydation. En effet, la position des pics sur le spectre Cr2p est la signature d'un oxyde de chrome de type Cr₂O₃ (la déconvolution des spectres sera présentée en détail dans le chapitre suivant ; ici, nous nous contentons de définir les différences existantes entre les deux couches NiCrO_x). Le chrome n'a donc pas de rôle différenciateur dans les propriétés optiques de ces deux couches. Dans les deux cas, il est « optiquement inerte », c'est-à-dire qu'il n'influence aucunement les propriétés optiques de ces couches.

Concernant les spectres XPS associés au Ni2p (Figure 55B), la différence est franche entre les deux couches. Associée à l'analyse des spectres O1s, la différence d'oxydation est visible à travers l'intensité relative des pics d'oxygène (Figure 55C). Ainsi le pic d'oxygène associé à un métal (530.5eV) est-il plus intense pour la composition NiCrO_{x2} que pour la composition NiCrO_{x1}. De surcroît, le pic très fin et intense positionné en 852.9eV dans les spectres Ni2p traduit l'existence de nickel à l'état Ni⁰ [128]. Mais celui-ci est bien moins intense pour la composition NiCrO_{x2}. Globalement, la composition NiCrO_{x2} est donc bien plus oxydée que la composition NiCrO_{x1}, en accord avec les conditions de dépôt utilisées.

En conclusion, la variation de débit d'oxygène lors du dépôt n'influence que le rapport Ni métallique/Ni oxyde. Le chrome, lui, est complètement oxydé. Lors du dépôt, le chrome, étant plus électronégatif que le nickel, aura tendance à capter l'oxygène en premier et à former le composé Cr₂O₃. L'oxygène résiduel n'étant pas en quantité suffisante pour oxyder tous les atomes de nickel présents dans le plasma, il s'associe avec le nickel formant un composé oxydé mais laissant cependant une quantité de nickel à l'état métallique. La différence d'oxydation entre les deux compositions provient donc de cet effet.

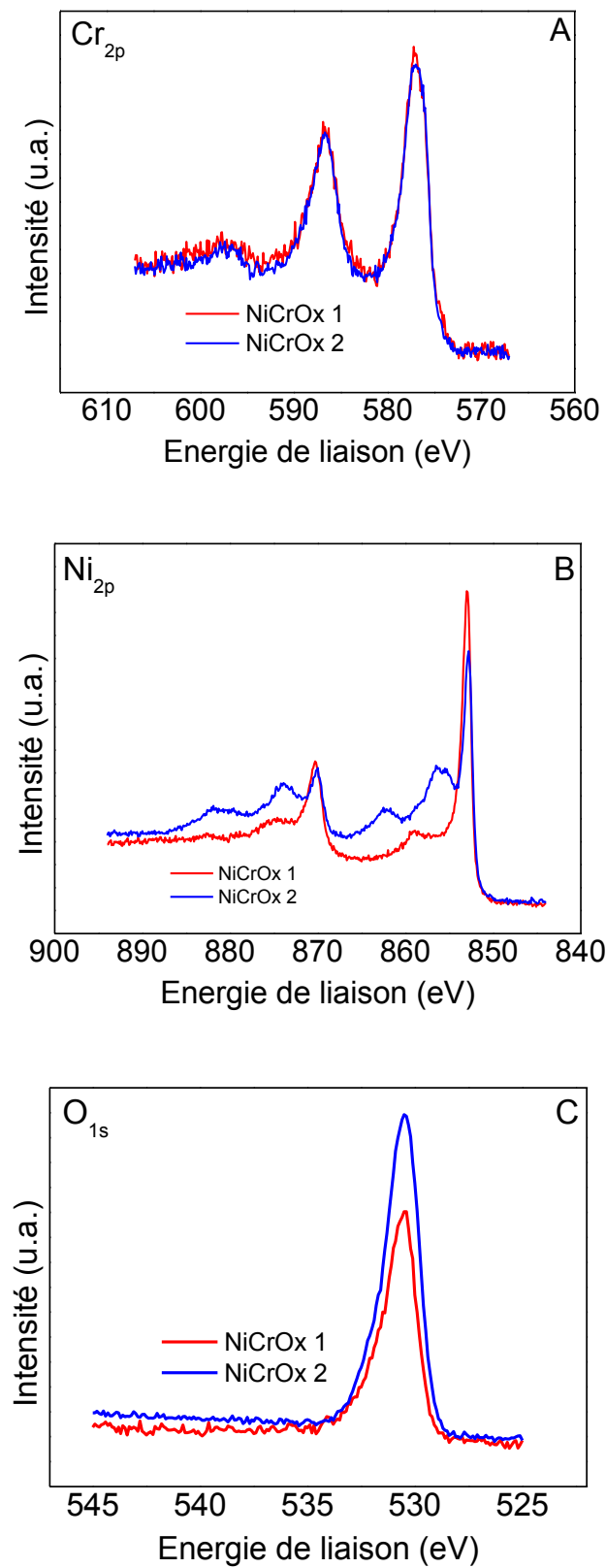


Figure 55: Spectre XPS Cr_{2p} (A), spectre XPS Ni_{2p} (B) et spectre XPS O_{1s} (C) des couches NiCrO_{x1} et NiCrO_{x2}, acquis en cœur de couche (après pulvérisation à l'Ar d'une durée d'1mn).

B. Analyse structurale comparative

La structure cristalline de ces deux compositions est une information intéressante à acquérir de par la coexistence d'espèces oxydées et métalliques dans le film. Le diffractogramme comparatif a été obtenu par diffraction de rayons X à incidence rasante, avec un angle de 1° et avec un filament de cuivre comme source. Les couches étudiées ont une épaisseur de 500 nm afin de maximiser l'intensité des pics associés aux couches par rapport à l'intensité des pics associés au substrat d'aluminium.

Sur la Figure 56, les diffractogrammes des deux compositions NiCrO_x sont présentés. De nombreuses différences sont évidentes et confirment qu'un faible changement dans les conditions de dépôt entraîne des impacts importants sur la structure.

Tout d'abord, il est à noter que les pics étroits et très intenses que l'on observe à 38.4° et 44.8° sont associés au substrat. Leur intensité relative largement supérieure à celles des autres pics est liée à l'épaisseur de la couche très fine. De plus, la cristallinité de la couche étant faible, elle ne permet pas de faire surgir les pics associés à la couche de ceux du substrat. Les pics associés à l'aluminium sont très étroits car la largeur à mi-hauteur des pics est inversement proportionnelle à la taille des grains composant le matériau.

La signature cristalline de la couche de NiCrO_{x2} est visible à 37.2° et 43.3° . Ces pics sont faibles et assez larges. Cela traduit une taille de grains assez petite, de quelques nm, mais difficilement calculable par la loi de Scherrer¹⁰. Une estimation « grossière » de la taille des cristallites, calculée à partir de la loi de Scherrer, pourrait être 9 nm pour NiCrO_{x2} , dans l'orientation (200) et 6 nm pour NiCrO_{x1} dans l'orientation (111). D'autre part, la position des pics indiquent des phases associées à une structure d'oxyde de nickel (NiO). Plus précisément, le pic situé à 37.2° est associé à une orientation (111) et le pic à 43.3° avec une orientation (200) des plans cristallins dans un cristal de NiO. En ce qui concerne la couche NiCrO_{x1} , un pic très large et peu intense se distingue à environ 44.5° , superposé au pic d'aluminium en 44.8° . Ce pic pourrait être associé à l'orientation (111) d'un cristal de nickel métallique. De plus, les pics de cette couche étant si peu intenses, un pic associé à un oxyde de nickel n'est pas à exclure. Afin d'obtenir plus d'informations sur les nanoparticules présentes ainsi que les phases amorphes ou cristallines présentes, des analyses SAXS pourraient être menées.

¹⁰ Loi de Scherrer : $t = \frac{\lambda}{H \cos \theta}$, avec t la taille des cristallites, λ la longueur d'onde incidente (ici, source Cu, $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54 \cdot 10^{-10} \text{ m}$), H la largeur à mi-hauteur du pic associé à l'orientation étudiée et θ la moitié de l'angle de diffraction.

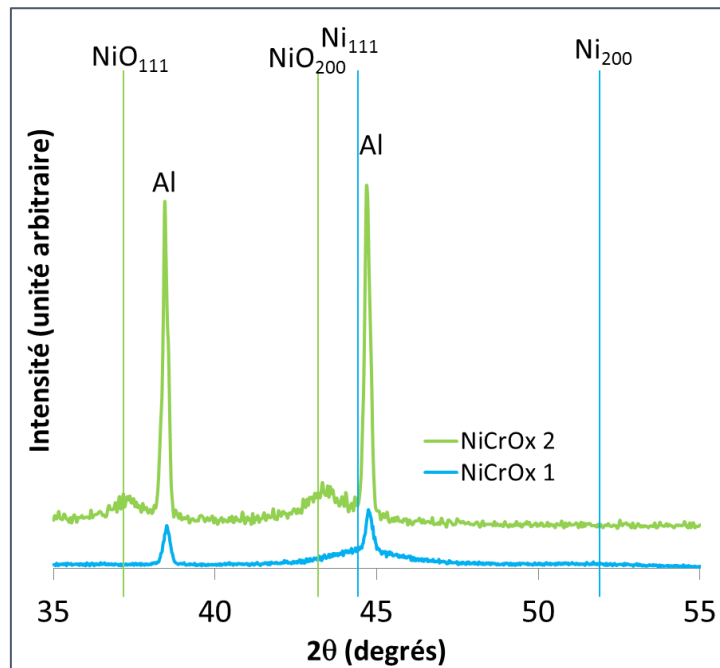


Figure 56: Diffractogramme des compositions des couches NiCrO_{x1} et NiCrO_{x2} d'épaisseur 500nm sur aluminium.

C. Propriétés électriques

Les mesures de résistivité ρ des couches NiCrO_x ont été utilisées pour quantifier la différence d'oxydation qui existe entre les deux compositions, par le biais de leur résistivité.

Typiquement, un métal, tel que le nickel ou le chrome, possède une résistivité de quelques $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ($\rho(\text{Ni}) = 7,0 \mu\Omega\cdot\text{cm}$; $\rho(\text{Cr}) = 12,7 \mu\Omega\cdot\text{cm}$). Dans le cadre de cette thèse, les couches de NiCrO_x ont été produites à partir d'une cible d'alliage de Nichrome (Ni-Cr 80w%-20w%). Dans le cas de cet alliage, la résistivité est plus élevée et vaut $100 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ [104].

Les résistivités des couches de NiCrO_{x1} et NiCrO_{x2} ont été mesurées (mesures quatre pointes) sur un équipement Sigmatone Quadpro au CRM Group. La procédure appliquée procède pas à pas en testant, dans un premier temps, une gamme de courant s'étendant de 0,01mA à 1mA. Ensuite plusieurs zones du revêtement sont testées à un courant intermédiaire de 0,1mA. Afin d'attester la mesure de résistivité, celle-ci doit être quasi-constante pour tous les courants testés. Pour la composition NiCrO_{x1}, la résistivité mesurée s'élève à $3000 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, soit un facteur 30 plus élevée que la résistivité de la cible d'alliage nichrome. Quant à la composition NiCrO_{x2}, la résistivité est égale à $20000 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Cette valeur correspond à un facteur 200 par rapport à la résistivité de la cible. La production de couches en régime réactif modifie donc considérablement les propriétés initiales de l'alliage. En comparaison avec leurs

propriétés optiques, les couches évoluent parallèlement sur le plan de leurs propriétés électriques en fonction de leur teneur en oxygène. En effet, plus une couche est conductrice, plus son comportement se rapproche de celui d'un métal. Pour rappel, la fonction diélectrique d'un matériau, $\epsilon(\omega)$, est directement liée à sa conductivité $\sigma(\omega)$ (elle-même liée à sa résistivité $\rho = \sigma^{-1}$) par la relation suivante :

$$\begin{aligned}\epsilon(\omega) &= \epsilon'(\omega) + j\epsilon''(\omega), \\ \epsilon'(\omega) &= \epsilon_r(\omega)\epsilon_0 \text{ et } \epsilon''(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{\omega}.\end{aligned}\tag{4.2}$$

En réalisant une analogie entre les propriétés électriques et optiques, lien réalisé par la fonction diélectrique du matériau, on peut se rendre compte qu'une forte résistivité équivaut à une partie imaginaire de l'indice de réfraction faible, voire nulle. La composition NiCrO_{x2} est plus transparente que la composition NiCrO_{x1} . Elle est donc plus diélectrique, ce qui est confirmé par les mesures de résistivité.

Grâce aux mesures réalisées, il est encore une fois possible de se rendre compte de l'effet de l'ajout d'oxygène dans le plasma. Les propriétés de conduction sont modifiées en conséquence.

IV. Vieillessement et durabilité des systèmes S2 et S3

A. Mécanismes de diffusion et vieillissement

Le vieillissement des matériaux est basé principalement sur des mécanismes de diffusion apparaissant à l'interface entre différentes couches ou bien à la surface. Ce dernier correspond à l'oxydation du matériau. Ces deux mécanismes sont responsables de l'évolution des propriétés des matériaux. Le point commun de ces deux mécanismes est qu'ils sont tous deux basés sur la diffusion d'atomes.

Sous l'effet d'un apport d'énergie, température ou autres catalyseurs, les mécanismes de diffusion sont activés. D'un point de vue macroscopique et en première approximation, la diffusion de la matière suit la loi de Fick :

$$\vec{j} = -D\vec{\nabla}C \quad (4.3)$$

avec \vec{j} , le vecteur densité de courant de particules, C la concentration et D le coefficient de diffusion. Cette loi indique qu'un flux de particules existe dans un milieu où un gradient de concentration règne, solide, liquide ou gazeux. Après un temps théoriquement infini, le milieu se trouverait homogène. Ce sont ces mécanismes de diffusion qui régissent le vieillissement. Afin de créer un test capable de prédire la dégradation d'un matériau, il est nécessaire d'accélérer ce processus. C'est pourquoi les hautes températures sont utilisées pour accélérer la diffusion.

B. Certification

Lorsqu'un industriel désire vendre des absorbeurs solaires, la plupart des clients exige de lui une certification sur les performances optothermiques de l'absorbeur. L'équipe du Fraunhofer ISE de Freiburg a développé une série de tests pour définir la tolérance de dégradation et les conditions de test. La procédure a été publiée dans le journal « *Solar Energy Materials and Solar Cells* » [129].

Deux hypothèses ont été posées comme cadre de travail :

- Les revêtements absorbants sont conçus pour l'application des chauffe-eaux solaires.
- Les performances optiques à long-terme des revêtements absorbants sont acceptables si la fraction d'eau chaude produite par le collecteur ne décroît, d'une part, pas plus de 5% pendant toute sa vie en service (25 ans), et si, d'autre part, la dégradation est causée par une perte de performances optiques.

De ceci découle un critère de performances, CP, qui définit l'aptitude des revêtements absorbants à être garantis 25 ans. D'après [129], des simulations ont permis de quantifier l'importance de l'absorbance solaire et de l'émissivité thermique par rapport aux performances du système global. D'après une détermination empirique détaillée dans le rapport suivant [130], l'absorbance solaire joue un rôle plus important dans la préservation des performances à long terme. Un terme correctif, égal à 0,5, est donc ajouté devant l'émissivité thermique. Le critère de performance s'exprime donc de la façon suivante :

$CP = \Delta\alpha - 0,5 \Delta\epsilon$ avec $\Delta\alpha$ et $\Delta\epsilon$ les différences entre les valeurs initiales et les valeurs finales après vieillissement. D'après cette définition, si le CP est égal à 0,05, il correspondra à une diminution relative de la fraction annuelle d'eau chaude produite par le collecteur de 5% et doit donc être maintenu en deçà de cette valeur seuil.

Les trois principales causes de dégradation des performances optiques sont : 1) la sollicitation thermique, causant de l'oxydation, 2) la condensation et l'humidité, dégradant le revêtement par hydrolyse et 3) la pollution de l'air (ex : SO_2), provoquant de la corrosion atmosphérique. En pratique, il est nécessaire de réaliser des tests accélérés pour simuler le vieillissement des revêtements. S'il est possible d'augmenter la concentration en espèces corrosives dans le cas du dioxyde de soufre, l'eau et l'oxygène sont déjà présents en grande quantité dans le panneau. Pour réaliser ces tests accélérés, il faut avoir recours à des tests à haute température. La dépendance en température du processus de dégradation est régie selon une loi d'Arrhénius¹¹. D'après cette loi, une température de vieillissement peut être déterminée permettant ainsi de réaliser le test à température adéquate, déterminée à partir de l'absorbance solaire initiale. Pour plus de détails, notamment sur la détermination de l'énergie d'activation, se référer à [129].

Dans le cadre de cette thèse, deux tests de vieillissement ont été menés : un test de résistance à l'oxydation à haute température et un test de résistance à l'humidité. Pour le premier test, il s'agit d'un recuit pendant 600h à 321°C, avec des relevés réguliers des performances optothermiques à 0h, 36h, 75h, 180h et 300h. L'échantillon est dans une étuve fermée sous air. Le test d'humidité est réalisé à 95% d'humidité à 40°C pendant 600h. A nouveau, des relevés réguliers sont effectués au bout de 75h, 150h et 312h. Les relevés réguliers des performances sont réalisés afin de déterminer si le critère de performance est dépassé prématurément, ce qui conduirait au rejet de l'échantillon.

¹¹ Si t_{ref} est la durée d'exposition d'un échantillon à une certaine sollicitation (par exemple l'oxydation) à une température T_{ref} et t_n est la durée d'exposition à laquelle l'échantillon doit être exposé une autre sollicitation (par exemple l'oxydation à une température plus élevée T_n) pour atteindre le même état de dégradation, l'accélération du processus est donnée par $a_n = \frac{t_{ref}}{t_n}$.

La loi d'Arrhénius décrit la dépendance en température des mécanismes de diffusion, des réactions chimiques ou de désorption. Elle s'exprime de la façon suivante : $a_n = \exp \left[\frac{E_T}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_n} \right) \right]$. E_T est l'énergie d'activation du mécanisme et R la constante des gaz parfaits.

C. Validation

Les systèmes S2 et S3 ont été soumis aux tests de vieillissement. Leur performances ont été relevés régulièrement et le critère de performance n'a jamais été dépassé. Dans le Tableau 8, les performances finales sont indiqués, à la fois pour chaque système et pour chaque test.

S2 – Temp.	α(%)	ϵ(%)	CP = 3,20
	91.1	3.3	
	88.2	3.9	
S2 - Humidité	α(%)	ϵ(%)	CP = 2,48
	91.1	3.3	
	89.67	5.4	
S3 – Temp.	α(%)	ϵ(%)	CP = 3,65
	95.2	4.0	
	98.5	4.7	
S3 - Humidité	α(%)	ϵ(%)	CP = 1,99
	95.2	4	
	95.16	7.9	

Tableau 8: Performances initiales et finales obtenues après les tests de résistance à l'oxydation (Temp.) et de résistance à l'humidité.

Pour tous les systèmes, le critère de performance est maintenu largement en dessous des 5% tolérés, mais il est toutefois plus proche de 5% pour les tests de résistance à l'oxydation. Celui-ci est donc plus agressif pour les couches de façon générale. Pour le vérifier, un profil XPS a été réalisé après le vieillissement, en comparaison avec le profil avant vieillissement.

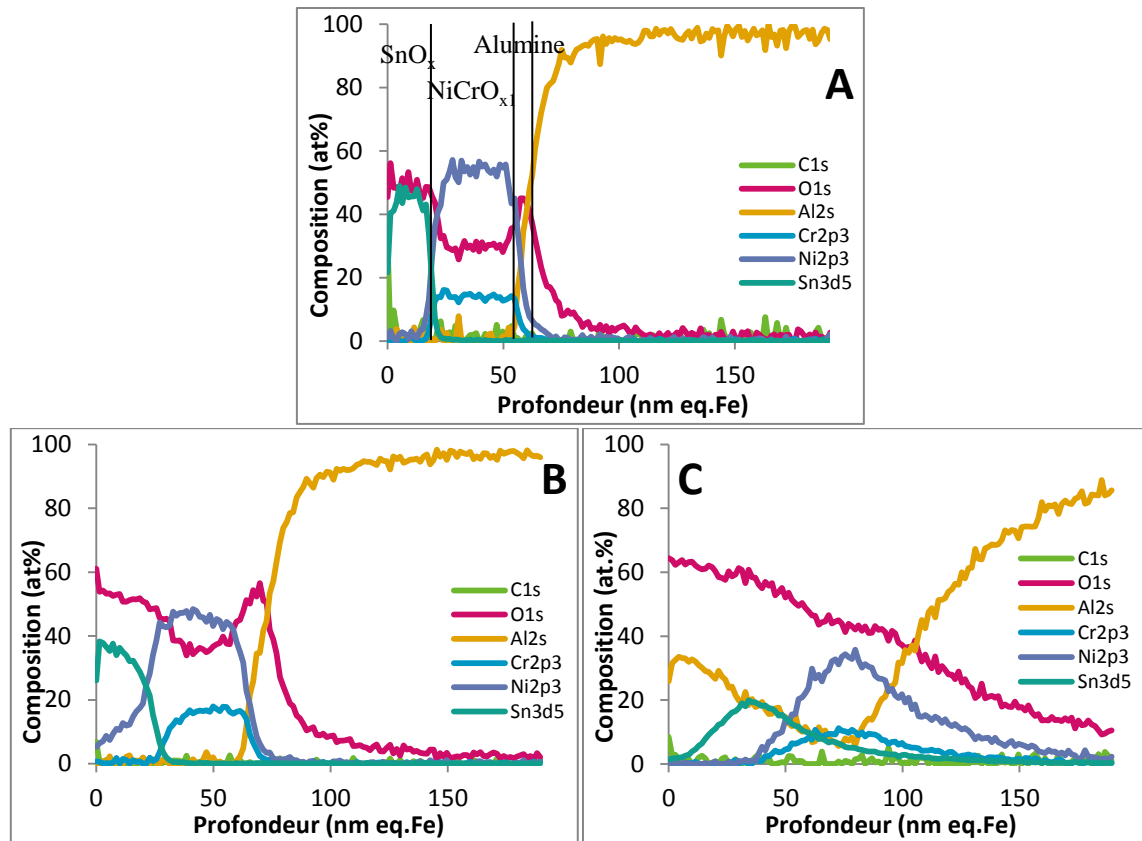


Figure 57: A. Profil XPS du système S2 tel que déposé B. Profil XPS du système S2 après 600h de recuit à 321°C. C. Profil XPS du système S2 après 600h sous atmosphère humide (95%).

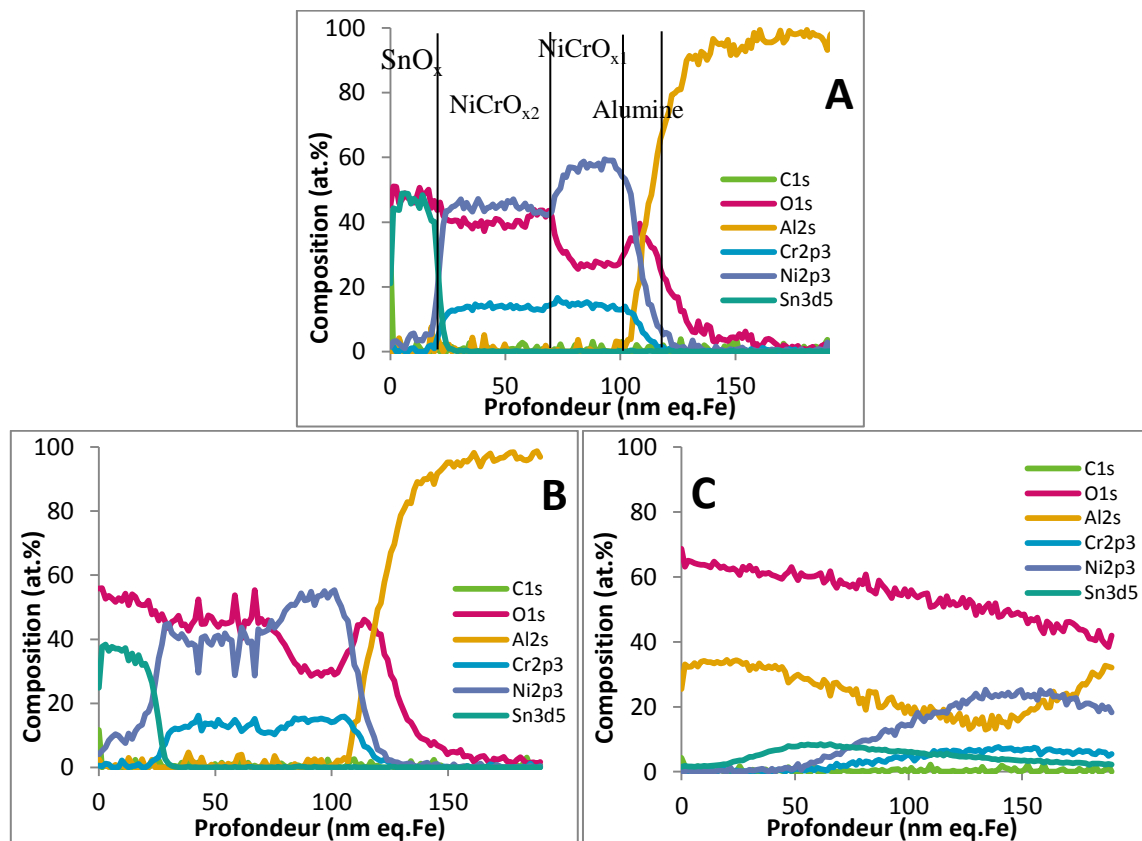


Figure 58: A. Profil XPS du système S3 tel que déposé B. Profil XPS du système S3 après 600h de recuit à 321°C. C. Profil XPS du système S3 après 600h sous atmosphère humide (95%).

Tout d'abord, le recuit à haute température implique, dans le cas des deux systèmes, une augmentation sensible de l'oxygène à travers l'empilement. Sa présence est également notable à l'interface du substrat d'aluminium (Figure 57B et Figure 58B). Toutes les couches et la surface de l'aluminium ont souffert du test mais dans une mesure raisonnable. Par ailleurs, les profils des échantillons soumis au test de résistance à l'humidité, quant à eux, ont été plus grandement modifiés (Figure 57C et Figure 58C), à tel point que les couches ne sont quasiment plus identifiables dans le profil. De l'alumine (Al_2O_3) s'est formé à travers toute la couche provenant de la diffusion de l'aluminium du substrat vers la surface. Seul un pic assez large de nickel est identifiable à l'interface avec le substrat d'aluminium, attestant de la présence antérieure de la couche NiCrO_{x1} . Egalement, un faible pic associé à l'étain indique l'existence révolue de la couche SnO_x . L'étain a diffusé dans la totalité de l'empilement comme le nickel dans une moindre mesure. Les performances mesurées à l'issue du test sont réellement remarquables en comparaison de l'évolution de la composition. L'absorbance solaire n'a quasiment pas diminué, néanmoins, l'émissivité thermique, quant à elle, a sensiblement augmenté. Cela est probablement dû au fait que la couche n'est plus aussi transparente dans l'infrarouge qu'elle l'était au départ et, par conséquent, l'effet réflecteur infrarouge de l'aluminium n'est plus présent.

En conclusion, puisque la dégradation de l'absorbance solaire est sanctionnée plus fortement dans le calcul du critère de performance et puisque les tests de résistance à l'oxydation ont un effet prédominant sur l'absorbance solaire, les CP sont plus élevés pour ces tests. Pour rappel, un CP élevé indique une plus forte dégradation des performances optothermiques. En revanche, les tests de résistance à l'humidité, quant à eux, n'affectent quasiment que l'émissivité thermique : les CP restent donc assez faibles. Cela alors que les compositions des empilements n'ont plus rien à voir avec les compositions telles que déposées. L'humidité est en réalité beaucoup plus néfaste pour l'intégrité du revêtement que l'oxydation mais, de façon surprenante, ne nuit que peu aux performances des systèmes.

Chapitre 5

Nanostructure de la couche cermet

I. Introduction

Un cermet est un composite formé par au moins deux phases distinctes, l'une céramique et l'autre métallique. Les cermets se retrouvent dans nombres d'applications dont, par exemple, les revêtements super-durs pour outils de coupe [131,132]. Leur structure peut également prendre plusieurs formes : les grains métalliques peuvent être de taille micrométrique ou nanométrique, les propriétés variant en fonction [133]. Les cermets sont également utilisés pour leur propriétés optiques et c'est notamment cet aspect qui nous intéresse pour l'application des absorbeurs solaires [7].

Le cermet NiCrO_{x1} ($x_1 \sim 0.4$), présenté dans le chapitre précédent, possède des caractéristiques intéressantes et joue un rôle primordial dans l'absorption du rayonnement solaire. Pour rappel, son incorporation dans un empilement de quatre couches a permis l'obtention d'une absorbance solaire de 96.1%, tout en conservant une émissivité thermique de 2.2%. Se focaliser sur ses propriétés permet d'obtenir des éclaircissements quant à l'origine et les mécanismes de l'absorption sélective du revêtement.

II. Hétérogénéité de phase du cermet NiCrO_{x1}

L'une des alternatives possible pour la création d'une sélectivité dans les propriétés optiques du cermet (réflectivité, absorption) est l'utilisation de nanoparticules métalliques incorporées dans une matrice d'une nature différente, dont la fonction diélectrique est par conséquent très différente de celle des particules, assurant ainsi une isolation électrique entre les particules [7]. C'est de cette hétérogénéité que provient l'absorption sélective de ce matériau.

A. Etude de la composition chimique du cermet NiCrO_{x1}

Afin d'analyser en détail les espèces chimiques présentes dans le revêtement NiCrO_{x1} (70nm), des spectres XPS ont été enregistrés au cœur de la couche, après une minute de pulvérisation par l'argon, équivalent à environ 10 nm d'épaisseur de matière enlevée (Figure 59). Dans ce paragraphe, les déconvolutions des spectres XPS Ni2p, Cr2p et O1s sont présentées. D'après cette analyse, la composition globale de la couche est de 56% Ni, 30% O et 14% Cr.

Pour commencer, le spectre Cr2p du chrome (Figure 59B) est le plus simple, puisqu'il ne contient qu'un seul composé. Dans la littérature, les pics associés aux composés Cr_2O_3 et $\text{Cr}(\text{OH})_3$ apparaissent respectivement en 577.3 eV et 577.4 eV [134]. Toutefois, si coexistence il y a, ces valeurs sont trop proches pour être discriminées. Par conséquent, le chrome n'existe ici que dans l'état d'oxydation Cr^{3+} . Le composé chromé est peut-être partiellement hydraté par l'eau résiduelle contenue dans la chambre de dépôt. Néanmoins, le pic correspondant au composé hydroxyde dans le spectre O1s associé à l'oxygène (Figure 59C) est relativement faible comparé à celui du composé oxydé. L'hydroxyde de chrome ne devrait donc pas être abondant dans la couche par rapport à l'oxyde de chrome.

Concernant le spectre Ni2p du nickel (Figure 59A), deux composés se côtoient. D'une part, la signature d'un composé métallique est présente à travers les pics très intenses et étroits associés au spin 3/2 ainsi qu'à son doublet en 1/2, caractéristique d'un métal. Le premier pic apparaît exactement à la position associée au nickel métallique, état d'oxydation Ni^0 , prédite par la littérature à 852.9 eV [128]. Son doublet apparaît à 870.1 eV, soit un écart de 17.2 eV entre les pics de spins 3/2 et 1/2. D'autre part, un doublet de pics associé à l'oxyde de nickel est détecté à 854.3 eV et 871.1 eV, soit un écart de 16.8 eV. Chaque composition est accompagnée de ses pics satellites de moindre intensité, légèrement décalés vers les hautes énergies. Cette analyse apporte la démonstration de la coexistence de nickel métallique et de nickel oxyde dans la couche NiCrO_{x1} . Cette conclusion est un premier pas vers la preuve de l'existence de nanoparticules métalliques.

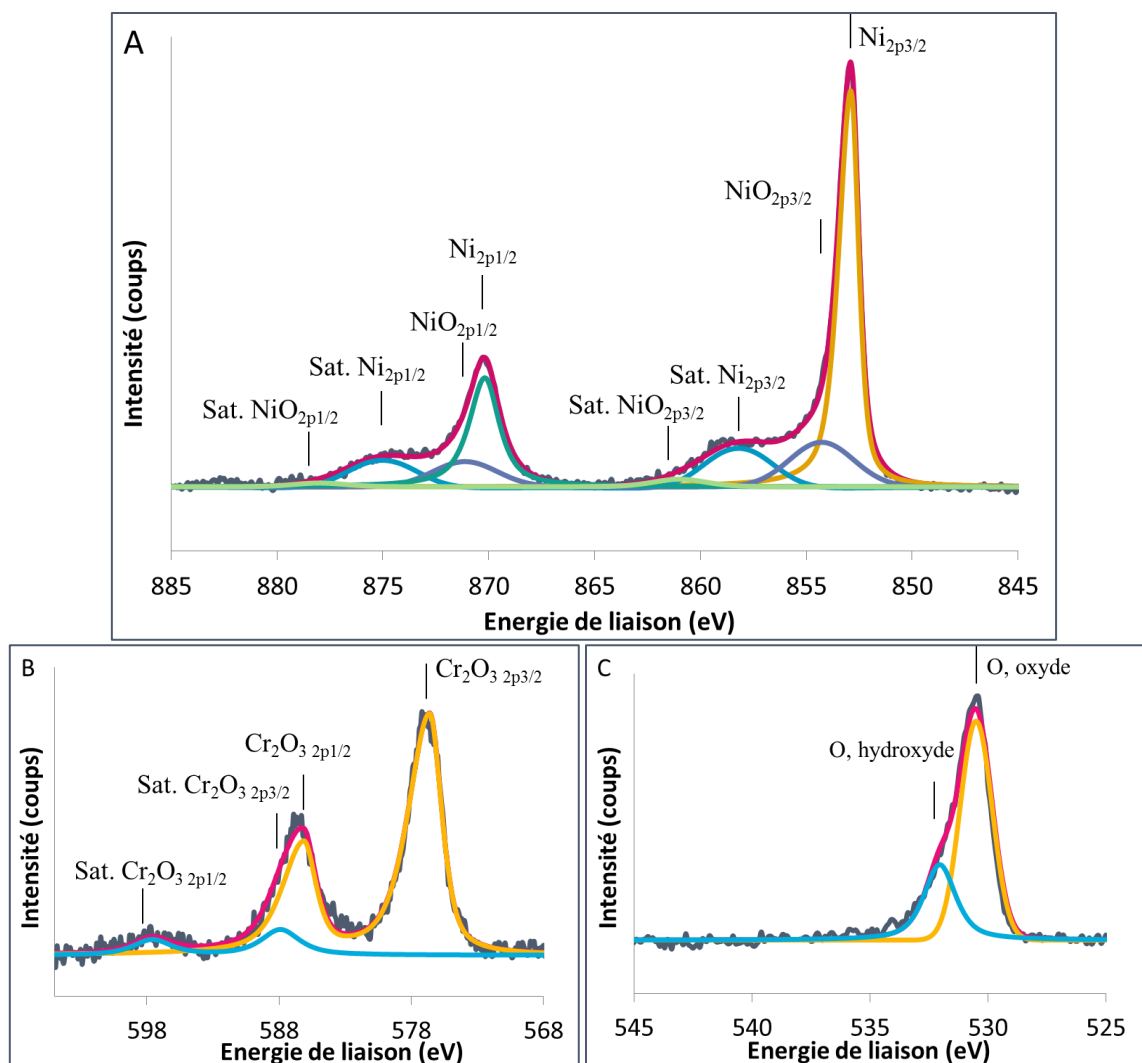


Figure 59: Spectres XPS de A. Ni2p, B. Cr2p et C. O1s. (Les lignes de base Shirley ont été soustraites pour A et B, la ligne de base est linéaire pour C.)

B. Retour sur l'étude structurale

Nous savons à présent que du nickel à l'état d'oxydation Ni^0 apparaît dans la couche. Afin de progresser dans l'analyse de la structure de la couche, la cristallinité de la couche ainsi que la taille des grains sont les informations manquantes. Pour cela, revenons sur le diffractogramme de NiCrO_{x1} que nous avons déjà observé dans un comparatif avec celui de NiCrO_{x2} . Le diffractogramme de NiCrO_{x1} est ici représenté seul, avec une échelle adaptée, afin de mettre en évidence les détails (Figure 60).

Les deux pics très étroits et intenses apparaissant en 38.5° et 44.8° sont associés au substrat d'aluminium. Par contre, d'autres pics semblent apparaître sur ce diffractogramme. Un pic assez large mais peu intense forme un piédestal sous le pic d'aluminium en 44.8° . Or, les pics associés à un cristal de nickel (métallique) sont prédits à 44.5° pour une orientation cristalline (111) et à 51.9° pour l'orientation (002). Le pic large autour de 45° , couplé à celui

d'aluminium, pourrait donc être la signature d'un cristal de nickel. D'autre part, une légère bosse apparaît autour de 51.9° environ. Puisque le pic de nickel d'orientation (111) est présent, il serait possible que cette bosse émergeant à environ 51.9° soit associée à l'orientation (002) du nickel métallique. Parmi les autres composés qui auraient pu exister dans la couche (indiqués sur la Figure 60), seul l'oxyde de nickel paraît encore être un candidat possible. Dans tous les cas, il n'est pas possible de discriminer son existence dans ce diffractogramme, puisque le pic normalement indexé en 44.3° pour l'orientation (002) serait alors englobé dans celui du nickel. Pour finir, aucun pic n'apparaît clairement en 54.9° , associé à l'oxyde de chrome. En résumé, le nickel à l'état métallique est clairement visible sur ce diffractogramme et il pourrait également être accompagné d'oxyde de nickel.

En ce qui concerne la taille des grains de nickel métallique présents dans cette couche, nous pouvons établir qu'elle est nanométrique sur base de la largeur à mi-hauteur du piédestal centré sur 44.5° . La couche NiCrO_{x1} comporte donc bien une phase métallique sous forme de nanoparticules de nickel.

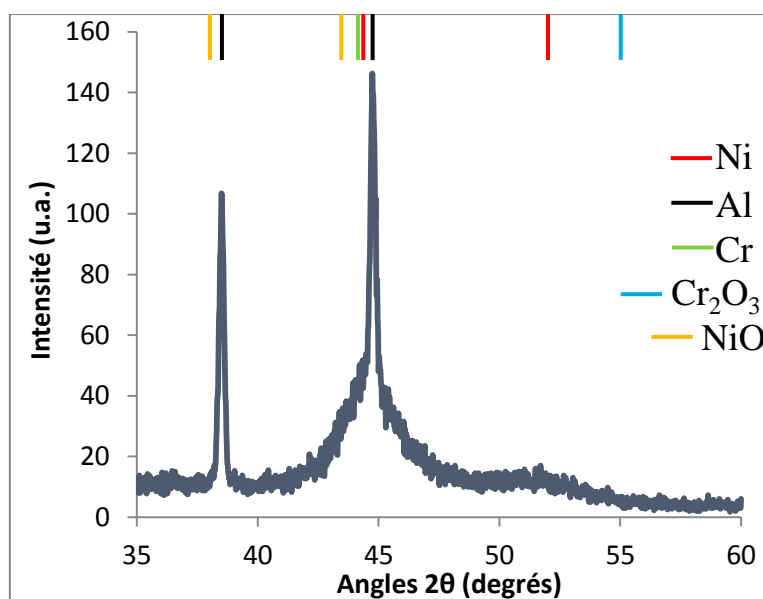


Figure 60: Diffractogramme d'une couche de NiCrO_{x1} (500nm) sur aluminium.

III. Etude microscopique de la nanostructure du cermet NiCrO_{x1}

L'étude préliminaire de la nanostructure ayant été réalisée par des méthodes d'analyse indirectes (composition chimique et structure cristalline), la couche de NiCrO_{x1} est supposée contenir des nanoparticules métalliques. Toutefois, la structure exacte de la couche n'est pas entièrement connue à ce stade. Pour établir l'existence d'une nanostructure, la microscopie

électronique à haute résolution est l'outil nécessaire pour mettre en évidence la présence de tous les composants, identifiés au préalable, de cette couche.

A. Ségrégation des nanoparticules

Afin d'identifier les différentes phases présentes dans la couche NiCrO_{x1} , un arsenal de techniques de microscopie électronique a pu être utilisé, grâce à une collaboration avec le laboratoire EMAT de l'Université d'Anvers. Afin de préparer l'échantillon à la microscopie électronique en transmission, l'amincissement de la couche de NiCrO_{x1} sur substrat d'aluminium a été réalisée par sonde ionique focalisée (*Focused Ion Beam* - FIB).

Une première observation mésoscopique a été réalisée par microscopie électronique en transmission en champ clair (Figure 61). Sur cette micrographie, la couche de NiCrO_x est identifiable, ainsi que le substrat d'aluminium dont les larges grains apparaissent clairement. De petites taches noires sont présentes dans la couche, probablement les nanoparticules dont nous supposons l'existence. Ceci reste toutefois à confirmer.

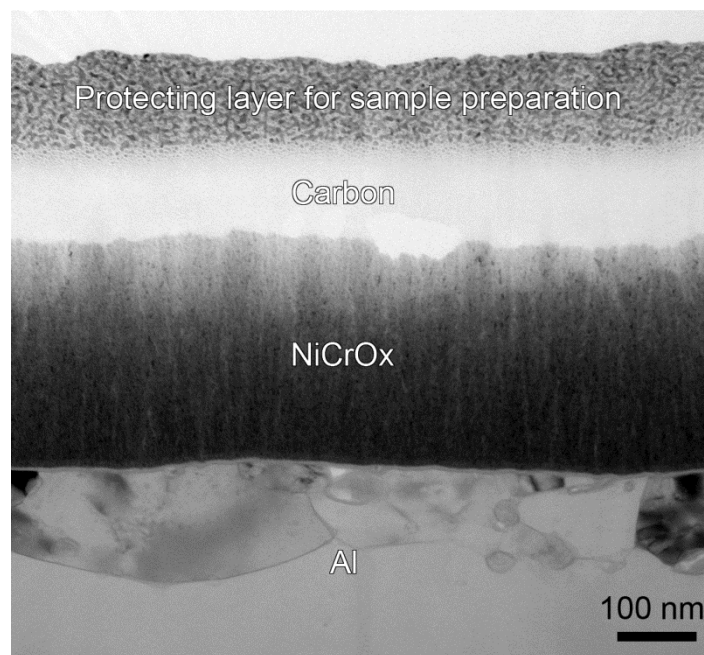


Figure 61: Observation d'une couche de NiCrO_{x1} par microscopie électronique en transmission en champ clair.

Pour aller plus loin, un cliché de diffraction d'électrons a été réalisé (Figure 62a). Sur celui-ci, de nombreux anneaux de diffraction attestent d'une cristallinité dans la couche. En diffraction d'électrons, un anneau est obtenu lorsque l'échantillon présente un grand nombre de cristaux, dont la nature correspond au rayon de l'anneau (par opposition au réseau régulier de diffraction obtenu sur un monocristal). La zone d'étude de l'échantillon étant petite, de

l'ordre de 20-100nm [135], ce sont donc un grand nombre de cristaux de petites tailles qui sont analysés, créant ainsi les anneaux. Le rayon des anneaux est inversement proportionnel à la distance interréticulaire des cristaux ciblés, de même nature. La distance interréticulaire étant spécifique de l'orientation cristalline, chaque anneau est associé à l'orientation correspondante. Ainsi, dans la couche de NiCrO_x se trouvent des cristaux de Ni métallique mais également des cristaux de NiO (Figure 63). Le rapprochement avec le diffractogramme (Figure 60) permet de comprendre qu'effectivement, deux types de nano-cristaux coexistent dans la couche.

En ajoutant un diaphragme annulaire dans le plan focal, le faisceau diffracté correspondant à l'anneau 2 de la Figure 62a peut être sélectionné, créant ainsi la micrographie en champ sombre de la couche de NiCrO_x (Figure 62b). Les points en contraste clair sont les cristaux dont l'orientation cristalline est celle associée à l'anneau 2, soit $(002)_{\text{NiO}}/(111)_{\text{Ni}}$. Cette image constitue la preuve de l'existence de nanoparticules de nickel métallique dans la couche. Les anneaux observés sont tous associés au Ni ou au NiO. Les anneaux 1 et 4, associés uniquement au NiO, apportent la preuve de l'existence de nanoparticules de NiO également. D'après la micrographie, nous pouvons ajouter que les nanoparticules ont une taille inférieure à 10 nm et sont réparties de façon uniforme dans la couche.

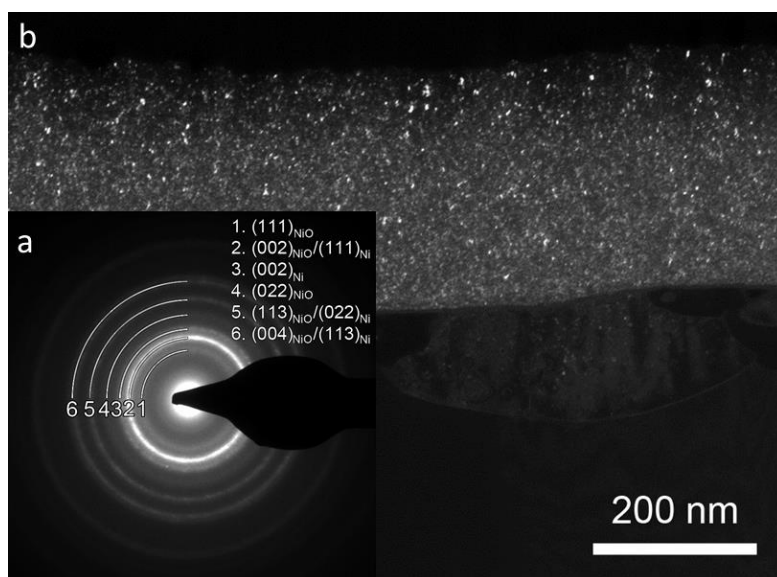


Figure 62: a. Motif de diffraction d'électrons d'une couche de NiCrO_x et b. observation en champ sombre à partir de l'anneau 2 par microscopie électronique en transmission.

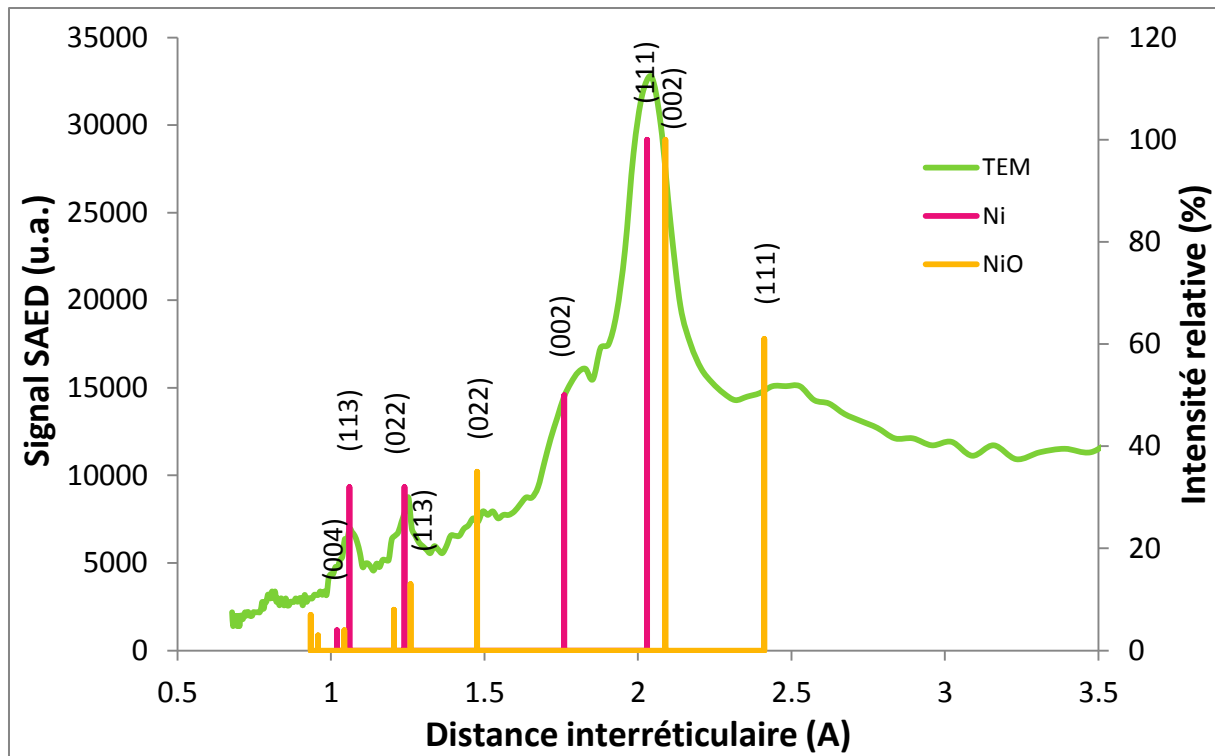


Figure 63: Signal issu du cliché de diffraction SAED de la couche NiCrOx1, ainsi que l'indexation relative théorique des pics associés aux orientations des cristaux de Ni et NiO.

B. Nature des phases

De façon à affiner la mesure de la taille des nanoparticules, l'utilisation d'un microscope électronique en transmission à haute résolution est indispensable. Sur la Figure 64, la cristallinité partielle de la couche est bien mise en évidence. La taille des nanoparticules est en moyenne de 5 nm. La coexistence de deux types de nanoparticules (Ni et NiO) est prouvée par l'image dans l'insert de la Figure 64. Les analyses effectuées sur le motif de diffraction sont donc confirmées : ces deux particules ont bien une orientation cristalline (111) pour Ni et (002) pour NiO. Toutefois, la question de la nature de la matrice contenant les particules reste en suspens. Nous savons par l'analyse XPS qu'une phase d'oxyde de chrome existe dans la couche et, jusqu'à présent, le chrome n'a jamais été mis en évidence.

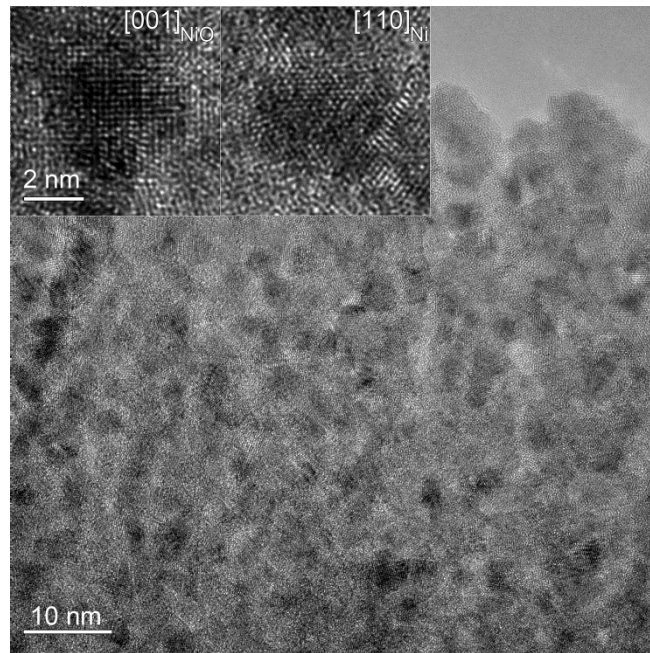


Figure 64: Observation d'une couche de NiCrO_x par TEM à haute résolution. En insert focus sur deux nanoparticules de Ni et NiO.

De façon à mieux discriminer les particules par rapport à la matrice, vraisemblablement constituée d'oxyde de chrome amorphe, une autre technique de microscopie a été utilisée : le STEM (*Scanning transmission electron microscopy*). Le contraste provient des différences d'épaisseur de l'échantillon mais surtout des variations de nombre atomique (Z) entre les atomes présents. Sur la micrographie STEM, l'agglomération de nanoparticules est visible, correspondant aux zones claires de l'image (Figure 65). Puisque $Z_{\text{Ni}} > Z_{\text{Cr}}$, les zones plus sombres sont donc associées à la phase amorphe composée majoritairement d'oxyde de chrome.

D'autre part, nous pouvons également déceler sur la Figure 65 une architecture de la couche dans laquelle les nanoparticules sont disposées. On distingue ainsi nettement des colonnes où la densité de nanoparticules est plus élevée. Ce type de structure est attendue lors de dépôt PVD, de par la croissance « bottom-up » de la couche. Les particules sont donc arrangées en volume dans la matrice.

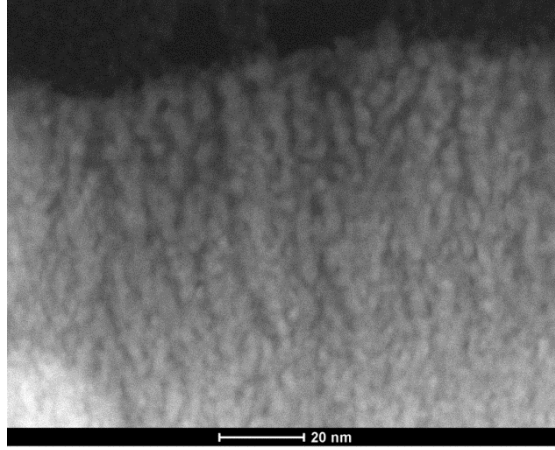


Figure 65: Observation STEM de la couche NiCrO_x.

IV. Lien entre nanostructure et sélectivité optique

A. Origine de la nanostructure

Pour expliquer l'origine de la nanostructure, il faut tout d'abord se rappeler les mécanismes de croissance d'une couche mince.

Dans le cas d'un matériau pur, l'agglomération sur le substrat des atomes provenant de la phase gazeuse commence par l'arrivée d'atomes sur le substrat. La migration des atomes à la surface est un mécanisme fondamental de diffusion. On peut alors définir une longueur caractéristique, assimilable au libre parcours moyen d'un atome (L), avant qu'il ne s'agglomère avec d'autres atomes pour créer un îlot [121]:

$$L \approx \left(\frac{D}{F} \right)^{1/6} \quad (5.1)$$

où D le coefficient de diffusion et F le flux d'atomes atteignant la surface. Les premiers atomes vont donc former des noyaux îlots au départ, qui vont se stabiliser au fur et à mesure de leur croissance jusqu'à atteindre une taille critique de stabilité. On définit cette taille comme celle atteinte par un îlot stable alors que des atomes supplémentaires lui sont ajoutés. Dans le cas de la PVD, la taille critique d'un îlot est de quelques atomes [121]. Les îlots continuent de croître et, lorsqu'ils atteignent une taille de l'ordre de L , ils finissent par se relier les uns aux autres, formant ainsi un film continu.

La structure du film est directement liée à la température du substrat, ainsi que démontré pour la première fois par Movchan [136] puis redéfini par Sanders [137]. Ce modèle de croissance en fonction de la température est appelé SZM (*Structure Zone Model*). Par la suite, l'influence de la pression a été identifiée et démontrée par Thornton [59]. En naitra le schéma de Thornton, encore utilisé aujourd'hui pour illustrer la croissance de films minces. De nombreux auteurs ont ensuite apporté leur contribution à ce modèle, qui a finalement été unifié par Mahieu [58]. Dans ce modèle, la description en termes de température et de pression, par exemple, a été abandonnée au profit d'une description plus générique basée sur la « mobilité ». Ce modèle permet donc d'expliquer pourquoi, dans notre cas où le substrat est à température ambiante et la pression relativement basse, le film croît selon une structure colonnaire très fine (Figure 65), sur une épaisseur de film faible.

En ce qui concerne les nanocristaux et leur auto-ségrégation dans le film, c'est très probablement au moment de la condensation sur le substrat qu'ils apparaissent. En effet, la pression ambiante dans la chambre pendant le dépôt est trop faible que pour permettre l'agglomération d'atomes dans la phase gazeuse. Comme nous venons de l'expliquer, la formation de noyaux cristallisés est un mécanisme thermodynamiquement hors équilibre si le substrat n'est pas chauffé. Toutefois, lorsque l'on considère les enthalpies de formation des différents composants que l'on retrouve dans le film, on s'aperçoit qu'il est possible de comprendre leur formation. Dans le film de NiCrO_{x1} étudié précédemment, les phases identifiées sont : nickel, oxyde de nickel et oxyde de chrome. Les enthalpies de formation à température ambiante ($T=298\text{K}$) de ces composants sont présentées dans le Tableau 9, ci-dessous:

Composés	Enthalpie de formation à $T=298\text{K}$
Ni	0 (car corps élémentaire)
NiO	-240.0 kJ/mol
Cr_2O_3	-1128 kJ/mol

Tableau 9: Enthalpie de formation à $T=298\text{K}$ des composés présents dans la couche NiCrO_{x1} .

L'existence d'une phase métallique dans la couche suggère que la quantité d'atomes d'oxygène n'a pas été suffisante pour oxyder toutes les espèces métalliques issues de la cible (NiCr) [138]. En effet, les enthalpies de formation montrent que l'oxyde de chrome est formé en priorité (lien avec l'électronégativité). Le chrome capture donc l'oxygène présent en premier. La quantité d'oxygène restante sert à former l'oxyde de nickel. Toutefois, cette quantité d'oxygène disponible dans la chambre n'étant pas suffisante pour oxyder tous les

atomes de nickel, celui-ci précipite sous sa forme stable, un cristal de taille nanométrique. Ce mécanisme permet d'expliquer la présence d'une phase métallique dans la couche étudiée, créant ainsi le cermet, dont les propriétés optiques ont été précédemment démontrées.

B. Absorption dans NiCrO_x

Maintenant que la présence de particules dans la couche NiCrO_{x1} a été prouvée, nous allons nous intéresser à l'origine de l'absorption optique sélective et le rôle de chacun des composés dans cette absorption.

Principalement, ce sont les nanoparticules métalliques qui sont au cœur du phénomène d'absorption. Le film NiCrO_{x1} contient un ensemble de particules de taille nanométrique, électriquement isolées les unes des autres. Lors de l'interaction d'une nanoparticule avec la lumière, la différence avec un film continu de métal réside dans la réponse électromagnétique de la particule. En effet, les charges excitées à la surface de la particule créent une force de rappel vis-à-vis des ondes électromagnétiques transverses. Ces ondes sont des plasmons apparaissant dans le métal. La particule métallique n'a donc pas les mêmes propriétés optiques qu'un métal massif de même nature. Alors que les propriétés optiques d'un métal sont principalement gouvernées par les électrons libres du matériau, dans la nanoparticule, ce sont les électrons liés qui jouent ce rôle [7]. L'absorption optique dans les nanoparticules est donc bien plus intense que pour un matériau massif, pour des fréquences de l'ordre de la fréquence plasma du métal. Le matériau est aussi transparent pour des fréquences très inférieures à la fréquence de résonance. Cette propriété est donc complètement adaptée pour les absorbeurs solaires. A cela s'ajoute le fait que la densité de métal dans notre couche est importante (aire des pics Ni^0 par rapport à Ni^{2+}). L'interaction entre particules voisines favorise l'absorption d'une large gamme de fréquence autour de la fréquence de résonance du matériau.

D'une part, les oscillations collectives des électrons libres absorbent les photons incidents, mais d'autre part, les électrons absorbent également les photons par transition inter-bande. Ces deux types d'absorption apparaissant au niveau des particules métalliques pourraient être accompagnés d'absorption par des magnons dans les particules de NiO , matériau antiferromagnétique. Ces phénomènes d'absorption convertissent l'énergie absorbée en oscillations du réseau, i.e. phonons. L'énergie de ces phonons est souvent comprise entre 10 et 100 meV, soit le domaine de l'infrarouge thermique [7]. Ce flux de chaleur associé aux

phonons permet donc de transférer l'énergie absorbée par le système vers le substrat métallique afin de chauffer par la suite, le fluide caloporteur. Ce matériau, NiCrO_x , permet de convertir de façon optimale et par divers mécanismes l'énergie incidente du soleil en énergie thermique. Il est donc un candidat idéal pour l'application des absorbeurs solaires.

Chapitre 6

Modélisation au service des absorbeurs solaires

I. Introduction

La structuration de surface d'un métal, dans le cadre de l'application des absorbeurs solaires, est une technique déjà détaillée dans le chapitre 1, dont les performances ont été étudiées par le passé. Néanmoins, les études concernant des substrats métalliques texturés utilisent toujours les métaux seuls. Toutefois, nous avons pu comprendre dans les chapitres précédents que l'absorbeur tandem, développé dans cette thèse, comporte des qualités adaptées à l'application. Il serait envisageable de coupler ces deux approches afin d'en tirer le meilleur parti et d'obtenir des performances jusqu'ici inégalées. C'est ce que ce chapitre vise à mettre en évidence. Pour réaliser l'étude d'une structuration de surface du substrat, ici l'aluminium, une optimisation par algorithme génétique a été menée. Le code d'algorithme génétique utilisé dans cette thèse a été réalisé à l'UNamur, par Dr. Alexandre Mayer. Les propriétés optothermiques ont été utilisées pour définir la fonction de mérite de l'optimisation. Elles ont été calculées via la méthode des matrices de transfert à trois dimensions, à l'aide d'un code développé à l'UNamur par Pr. Olivier Deparis.

II. Méthodes

A. Simulation de la réflectance d'une structure à trois dimensions

Le calcul de la réponse optique d'un matériau plan est directement lié à ses indices optiques (chapitre 2) et a été effectué à l'aide du code Reftran, développé à l'UNamur (chapitre 3). Dans le cas de matériaux présentant une structuration de surface, la réponse n'est pas aussi évidente. Des méthodes de calcul numérique existent cependant pour traiter les problèmes de diffusion élastique de la lumière dans des matériaux inhomogènes, en particulier la méthode des matrices de transfert tridimensionnelles, aussi appelée *Rigorous Coupled-Wave Analysis* (RCWA) [139–142].

La méthode utilise un milieu, souvent arbitraire, stratifié et périodique dans les directions du plan, c'est-à-dire un assemblage périodique de régions homogènes. Une telle description permet d'approximer un grand nombre de milieux tels que les cristaux photoniques, matériaux poreux ou structurés par exemple (Figure 66). La méthode RCWA se révèle donc très adaptée aux problèmes de matériaux structurés et empilés, tels que nous souhaitons les simuler dans cette thèse.

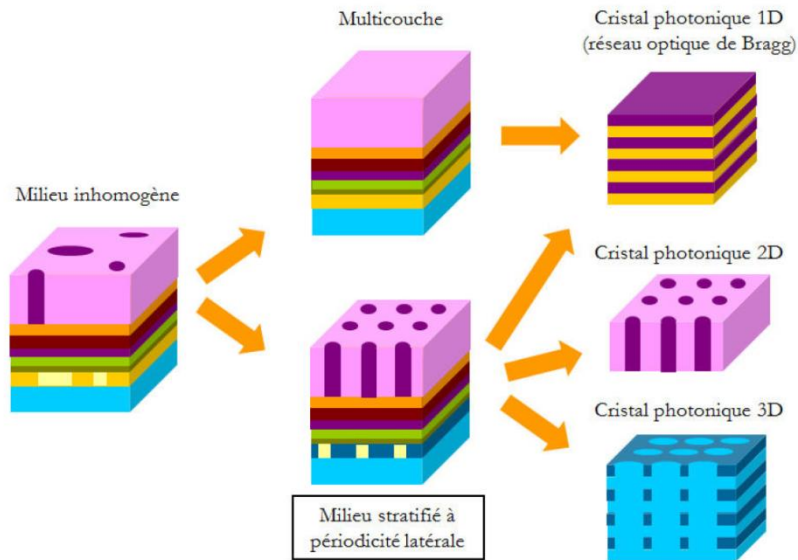


Figure 66: Description schématique de l'approximation d'un milieu inhomogène en milieu stratifié à périodicité latérale, permettant ainsi la description de nombreux cas, ordonnés à divers degrés.

Grâce à la périodicité latérale du milieu, il est possible de réécrire les équations de Maxwell en utilisant un développement en série de Fourier pour exprimer la dépendance spatiale de la fonction diélectrique et les champs électriques et magnétiques (développement en ondes planes). Les couches sont ici supposées non-magnétiques afin que seules leurs fonctions diélectriques les caractérisent.

Une maille élémentaire, représentée de façon générale par un parallélogramme, contient l'information concernant le milieu hôte et les îlots existants si nécessaire. Cette maille est répétée à l'infini selon les deux directions du plan. L'hétérogénéité du matériau est donc décrite par ce biais. Le nombre et la nature des îlots peuvent varier entre les différentes couches du milieu étudié, certaines peuvent même ne pas en contenir (couches homogènes).

Grâce à cette méthode, la réponse optique de matériaux complexes peut être calculée dont, par exemple, la réflectance et la transmittance hémisphérique totale et leurs composantes spéculaire et diffuse, et par conséquent l'absorption totale également [143–145].

Dans le cas des absorbeurs solaires, une structure bien connue de piège de lumière, telle que celle rapportée dans [29], a été choisie pour cette thèse : le motif « gaufre ». Dans cette étude, une réflectance très faible ($R_{\text{moy}} \sim 10\%$) a été obtenue sur le domaine spectral compris entre 300 et 1800nm avec un substrat texturé de tungstène. Notre étude s'inspirera de ce résultat en étudiant ce même motif, appliqué à un substrat en aluminium. Mais surtout, nous allons considérer l'apport d'un empilement absorbeur tandem sur la structure en

aluminium, ce qui constitue l'originalité de notre étude. Pour réaliser l'optimisation des paramètres géométriques de la structure « gaufre », un algorithme génétique a été utilisé.

B. Optimisation assistée par algorithme génétique

Tout d'abord, la structure a été définie par quatre paramètres géométriques (L , H , P , l , Figure 67) afin de permettre une complète flexibilité de la structure. Ceux-ci sont complétés par deux autres paramètres, les épaisseurs des couches composant le tandem (t_1 , t_2). Ces paramètres vont décrire l'espace borné de valeurs possibles afin d'optimiser les propriétés optothermiques de l'absorbeur. C'est une optimisation multi-objectif qui va être menée, à la fois sur l'absorbance solaire et l'émissivité thermique.

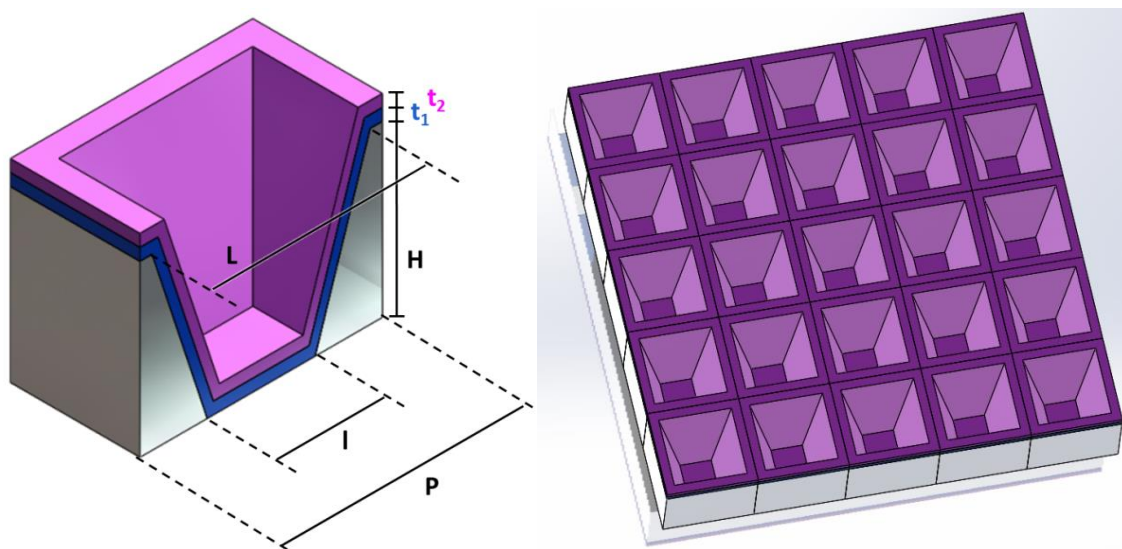


Figure 67: Schéma en coupe de la cellule unitaire composant la structure « gaufre » ainsi que l'assemblage des cellules unitaires formant la structure (substrat gris : aluminium ; couche bleue : NiCrO_{x1} ; couche violette : SnO_x).

Dans la philosophie des algorithmes génétiques, l'analogie avec l'évolution des espèces est primordiale [146–148]. Directement inspiré par la nature, c'est la sélection naturelle qui va faire surgir la solution optimale.

Par analogie, les paramètres de la structure sont équivalents aux gènes. Un individu possède un ADN formé par les gènes. L'ensemble des individus compose la population. L'optimisation est réalisée sur plusieurs générations, comme pour les espèces. Les principes de la sélection naturelle transposés à l'algorithme génétique sont les suivants :

- la reproduction : recombinaison des gènes à partir de ceux de deux individus,
- l'élitisme : les meilleurs individus de la population sont préservés pour la génération suivante,

- la mutation : pour les meilleurs individus, l'un des gènes de leur ADN est modifié aléatoirement.

Grâce à ces principes, un brassage de la population est possible et en quelques générations, en général quelques dizaines, il est possible d'isoler un ou plusieurs individus dont la solution est particulièrement satisfaisante. L'avantage de cette technique est de réduire le temps de calcul considérablement par rapport à un balayage systématique des paramètres qui aurait nécessité un temps de calcul énorme, dans le cas présent supérieur à l'âge de l'univers ! En effet, d'après les pas choisis pour chaque paramètre, 48.763.605.000 évaluations des performances optothermiques seraient nécessaires.

Dans le cas des absorbeurs solaires, le problème se résume par une optimisation simultanée de deux fonctions de mérite: $f_1=\alpha$ et $f_2=1-\varepsilon$. Cette optimisation est appelée multi-objectif car elle comporte deux fonctions de mérite à optimiser simultanément. Dans le cas des fonctions considérées ici, l'amélioration de l'une n'entraîne pas forcément l'amélioration de l'autre. Dès lors, une unique solution optimale n'existe pas, c'est un ensemble de solutions appelées solutions Pareto-optimales qui forment une frontière de Pareto. La frontière de Pareto représente l'ensemble des solutions telles que, si l'une des fonctions de mérite est améliorée, alors l'autre est forcément détériorée. Le choix de la solution à notre problème se fera parmi les solutions Pareto-optimales.

III. Conditions des simulations

A. Matrices de transfert à trois dimensions

La méthode des matrices de transfert à trois dimensions nécessite d'introduire un certain nombre de paramètres choisis avec discernement.

Le premier paramètre est l'un des plus importants : il s'agit du nombre d'ondes planes selon les directions du plan. Le nombre d'ondes planes correspond au nombre de termes que comporte le développement en série de Fourier du champ électromagnétique. Par conséquent, puisque la fonction diélectrique est elle-même exprimée selon le même développement, plus le nombre d'ondes planes est élevé, plus la discrétisation de la structure sera fine mais plus le temps de calcul sera long. Dans le cas de cette étude, 19x19 ondes planes ont été utilisées.

L'onde électromagnétique incidente sur le milieu est choisie selon une direction normale au plan supérieur du milieu afin de représenter les conditions expérimentales de mesure de la réflectance. Le domaine de longueurs d'onde est choisi de façon à décrire le spectre couvert par le calcul de l'absorbance solaire (spectre solaire : 300-2500nm) et de l'émissivité thermique (corps noir d'un absorbeur solaire chauffé à 100°C : 2500-50000nm). La lumière incidente est choisie non polarisée.

Le dernier paramètre (nombre de tranches dans chaque couche) sert à résoudre un problème d'instabilité numérique lors du calcul de la matrice de diffusion (matrice qui relie les ondes entrantes et sortantes de chaque couche). Lors du calcul de la matrice de diffusion, si l'épaisseur d'une couche est trop grande, une instabilité se produit. Pour résoudre ce problème, la couche est divisée en tranches égales. La matrice de diffusion peut alors être calculée grâce au produit des matrices de diffusion de chacune des tranches. Puisque l'épaisseur d'une tranche doit être petite par rapport à l'échelle de la longueur d'onde, elle est choisie telle que $d_{\text{tranche}} \sim \lambda/10$, soit 50nm dans le cas du domaine spectral précédemment déterminé.

Pour finir, les matériaux simulés par la méthode des matrices de transfert à trois dimensions sont uniquement décrits par leur fonction diélectrique. Selon les matériaux, la fonction diélectrique est soit tabulée dans la littérature, soit il est nécessaire de la déterminer (cf. §IV).

Paramètres	Valeurs
Nombre d'ondes planes selon \vec{x} ; selon \vec{y}	19 ; 19
Domaine longueurs d'onde (répartition logarithmique - 100 points)	[300nm ; 50000nm]
Incidence	0° (normale)
Polarisation	Non polarisée (50% TM – 50% TE)
Epaisseur max d'une tranche	50nm
Indices optiques	Voir ci-dessous (§ IV)

B. Algorithme génétique

L'optimisation menée via l'algorithme génétique nécessite de borner les paramètres géométriques de la structure étudiée. Les bornes permettent de limiter l'espace dans lequel les paramètres peuvent varier et ainsi limiter le temps de calcul. Pour borner les paramètres, c'est un critère physique qui guide le choix. Ainsi, la hauteur et la période de la structure étudiée ici

ont été choisies pour évoluer dans la gamme de dimensions correspondantes aux longueurs d'onde que l'on souhaite piéger. Les paramètres $f=L/P$ et $r=l/L$ sont choisis afin de créer une structure réaliste, comme par exemple éviter le cas où la pyramide tronquée posséderait un sommet plus large que sa base. Pour finir, les épaisseurs des couches ont été déterminées par les dépôts précédents d'optimisation sur substrat plan, puisque ce sont des valeurs typiques d'épaisseurs permettant une absorption efficace de la lumière. Pour rappel, pour la bicouche $\text{NiCrO}_{x1}/\text{SnO}_x$, des épaisseurs de 70nm/70nm sont nécessaires pour obtenir $\alpha=91\%$ et $\varepsilon=2\%$. La gamme d'épaisseur tolérée ici est comprise entre 30 nm et 100 nm pour chacune des couches.

Paramètres	Borne supérieure	Borne inférieure
P	300 [nm]	2500 [nm]
H	300 [nm]	2500 [nm]
$f=L/P$	10	99
$r=l/L$	0	100
t_1	30 [nm]	100 [nm]
t_2	30 [nm]	100 [nm]

IV. Modèles ellipsométriques pour matériaux composants l'absorbeur solaire

Dans ce paragraphe, nous nous attellerons à la détermination des indices de chacune des couches minces intervenant dans les empilements des absorbeurs tandem. De plus, ces indices sont nécessaires lors de la simulation des propriétés optiques de l'absorbeur structuré.

A. Principe de l'ellipsométrie

Le principe d'un ellipsomètre spectral est d'utiliser un faisceau lumineux collimaté et polarisé linéairement qui va se réfléchir sur l'échantillon. Après réflexion, le faisceau dont la polarisation a été modifiée entre dans l'analyseur. Les paramètres de ce faisceau qui sont mesurés sont uniquement l'état de polarisation de la lumière et l'intensité du rayonnement réfléchi.

Pour rappel (Chapitre 2), les coefficients de Fresnel en réflexion sur une interface plane entre deux milieux homogènes 1 et 2, égaux aux rapports des composantes réfléchies et incidentes du champ électrique dans l'un ou l'autre état de polarisation ($E_{s,p}^r$ et $E_{s,p}^i$), s'expriment de la façon suivante ::

$$\begin{aligned}
r_s &= \frac{E_s^r}{E_s^i} = \frac{N_1 \cos \theta_1 - N_2 \cos \theta_2}{N_2 \cos \theta_2 + N_1 \cos \theta_1}, \\
r_p &= \frac{E_p^r}{E_p^i} = \frac{N_2 \cos \theta_1 - N_1 \cos \theta_2}{N_2 \cos \theta_1 + N_1 \cos \theta_2}.
\end{aligned}
\tag{6.1}$$

Ces coefficients complexes peuvent être réécrits selon la notation exponentielle de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
r_s &= \frac{E_s^r}{E_s^i} = |r_s| e^{i\delta_s}, \quad |r_s| = \left| \frac{E_s^r}{E_s^i} \right|, \\
r_p &= \frac{E_p^r}{E_p^i} = |r_p| e^{i\delta_p}, \quad |r_p| = \left| \frac{E_p^r}{E_p^i} \right|.
\end{aligned}
\tag{6.2}$$

Physiquement, les modules de r_s et r_p peuvent être assimilés à l'atténuation de l'amplitude de l'onde réfléchie. Quant aux arguments δ_s et δ_p , ils représentent le changement de phase entre l'onde incidente et l'onde réfléchie. Le rapport des coefficients de réflexion complexes, noté ici ρ , est donné par :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|E_p^r|}{|E_p^i|} \frac{|E_s^i|}{|E_s^r|} e^{i(\delta_p - \delta_s)}
\tag{6.3}$$

et s'écrit également :

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta}.
\tag{6.4}$$

Par identification, $\tan \Psi$ est le rapport des modules et Δ la différence de phase. Ψ et Δ sont appelés angles éllipsométriques et sont les grandeurs mesurées effectivement par l'appareil. Si le milieu est isotrope, ils ne dépendent que de la longueur d'onde λ et de l'angle d'incidence θ .

Le processus de détermination des paramètres du modèle, tels que les indices optiques ou l'épaisseur d'un film mince par exemple, peut être représenté par un organigramme (Figure 68).

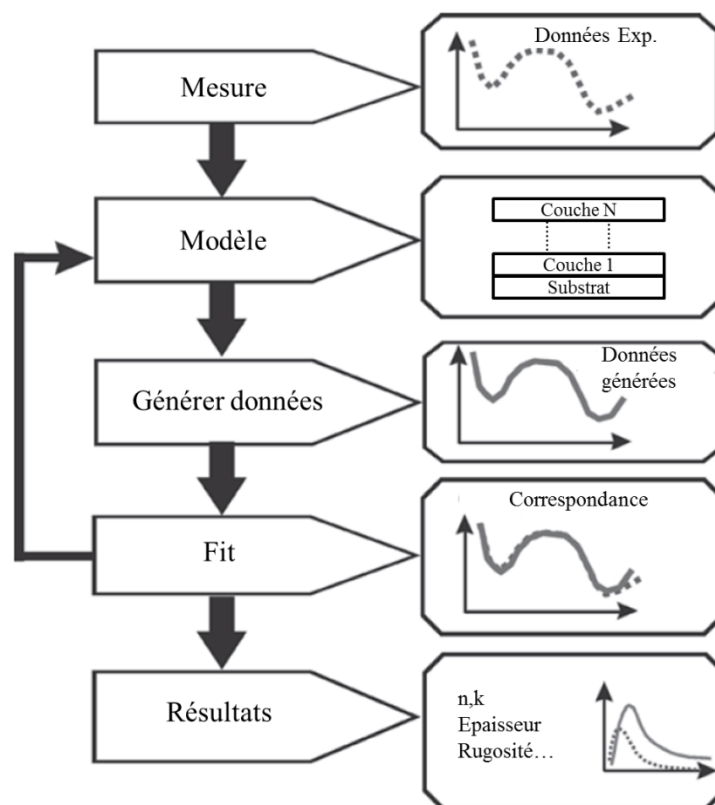


Figure 68: Organigramme d'une caractérisation ellipsométrique. Création d'un modèle à ajuster pour déterminer les indices de réfraction et l'épaisseur de couche dont les données générées fourniront le meilleur accord avec les données expérimentales.

Suivant cet organigramme, dans le cas d'un système de couches minces sur un substrat, il faut tout d'abord procéder à la création d'un modèle optique pour le substrat, afin que ce dernier puisse ensuite être incorporé comme élément dans le modèle pour le système couche mince/substrat.

B. Modélisation des substrats – Verre et Aluminium

Les mesures ellipsométriques ont été effectuées lors d'un séjour de recherche à l'institut ISFH (*Institute for Solar Energy Research Hamelin*) sous l'encadrement de Pr. Reineke-Koch et Dr. Ehrmann. L'appareil utilisé pour la gamme UV-visible est un ellipsomètre spectral à angle d'incidence réglable (M-2000U de la marque J.A. Woollam). Quant à la gamme IR, l'appareil utilisé est un ellipsomètre IR-VASE du même fournisseur. Avec ces appareils est également fourni le logiciel W-VASE qui a permis notamment la

détermination des modèles ellipsométriques des matériaux détaillés dans les prochains paragraphes.

1. Cas des couches opaques

Dans le cas des couches opaques, le système d'équations à résoudre comporte une inconnue de moins, puisque l'épaisseur n'est plus un paramètre à prendre en compte. La régression à partir des angles ellipsométriques vers la fonction diélectrique peut être directe. Toutefois, ces grandeurs sont des pseudos-valeurs puisque, comme expliqué plus haut, une interface plane est supposée. Ces indices sont donc des indices globaux ou effectifs qui prennent le système dans son entièreté, y compris oxydation de surface ou rugosité.

Comme les pseudo-indices du substrat ont été obtenus, ils servent d'exemple et par une simple addition d'oscillateurs permettent de reconstituer les pseudos-indices. Ainsi le modèle du substrat est-il généré et prêt à être utilisé dans un modèle « couche mince sur substrat ».

Dans le cas des absorbeurs solaires, le substrat d'aluminium a principalement été utilisé puisque c'est sur ce support que les couches minces absorbantes sont utilisées dans un cas réel. Cependant si un substrat de verre est utilisé, celui-ci n'étant pas opaque, un prisme biseauté en verre (indices optiques identiques) est positionné sous la face inférieure du substrat, afin d'éviter ainsi toute réflexion de la face inférieure vers le détecteur. Le substrat de verre peut alors être considéré comme un substrat « opaque » (absence de réflexion de la face arrière) et la procédure pour la détermination du modèle ellipsométrique est alors identique à celle utilisée pour l'aluminium.

2. Aluminium

La détermination du modèle ellipsométrique pour le substrat d'aluminium, employé comme support des absorbeurs tandem de cette thèse, a été réalisée grâce à l'utilisation d'oscillateurs de type Drude et Lorentz [14]. Les expressions des oscillateurs de Drude et de Lorentz, adaptées au logiciel W-VASE [149], (logiciel fourni avec les ellipsomètres J.A. Woollam Co.), en fonction de l'énergie E , exprimée en eV, sont les suivantes :

$$\varepsilon_{Drude} = -\frac{A_n B r_n}{E^2 + i B r_n E}, \quad (6.5)$$

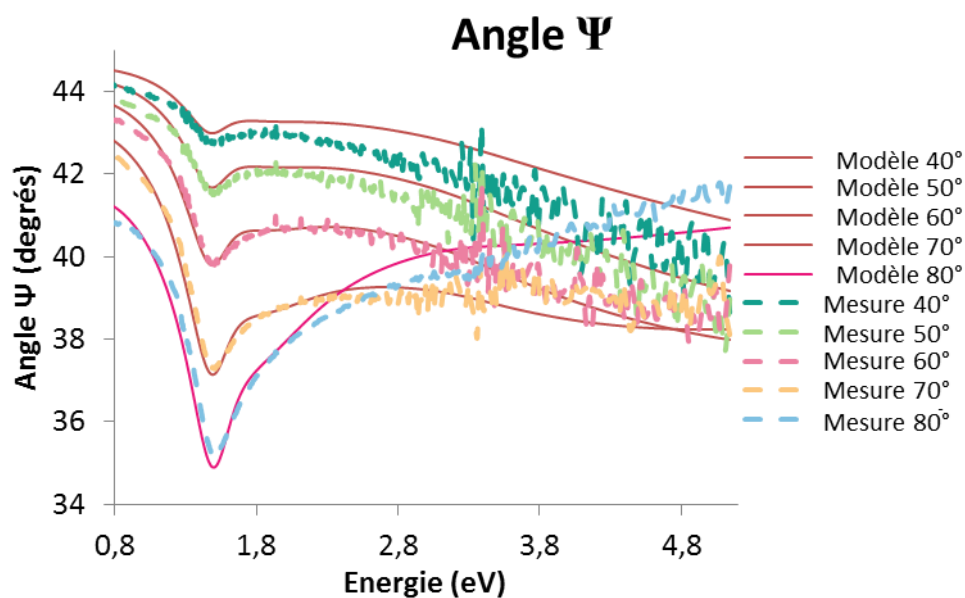
$$\varepsilon_{\text{lorentz}} = \frac{A_n B r_n E_n}{E_n^2 - E^2 - i B r_n E}$$

Les paramètres A_n , $B r_n$ et E_n , exprimés en eV, sont les variables à optimiser. Ils peuvent être assimilés, respectivement, à l'amplitude de l'oscillateur, sa largeur spectrale et sa fréquence (énergie) de résonance. L'optimisation est à réaliser séparément sur les deux zones du spectre, UV-visible-NIR et IR, puisque deux ellipsomètres distincts doivent être utilisés pour couvrir toute la gamme d'intérêt, de 250nm à environ 4000nm. Les angles ellipsométriques étant mesurés pour 5 angles d'incidence différents, l'ajustement entre le modèle et les angles ellipsométriques mesurés a été réalisé simultanément sur toutes les mesures effectuées aux divers angles d'incidence. Ci-dessous, les paramètres optimaux issus de l'ajustement entre mesure et modèle pour tous les oscillateurs sont indiqués.

a) Domaine UV-visible-NIR

Paramètres	Amplitude (A)	Largeur (Br)	Résonance (eV)
Osc. 1 - Drude	465.34	0.23	/
Osc. 2 - Lorentz	14.21	0.34	1.55
Osc. 3 - Lorentz	16.18	1.34	1.86

Tableau 10: Paramètres des oscillateurs issus de l'optimisation du modèle de la réponse optique dans le domaine UV-visible-NIR du substrat d'aluminium.



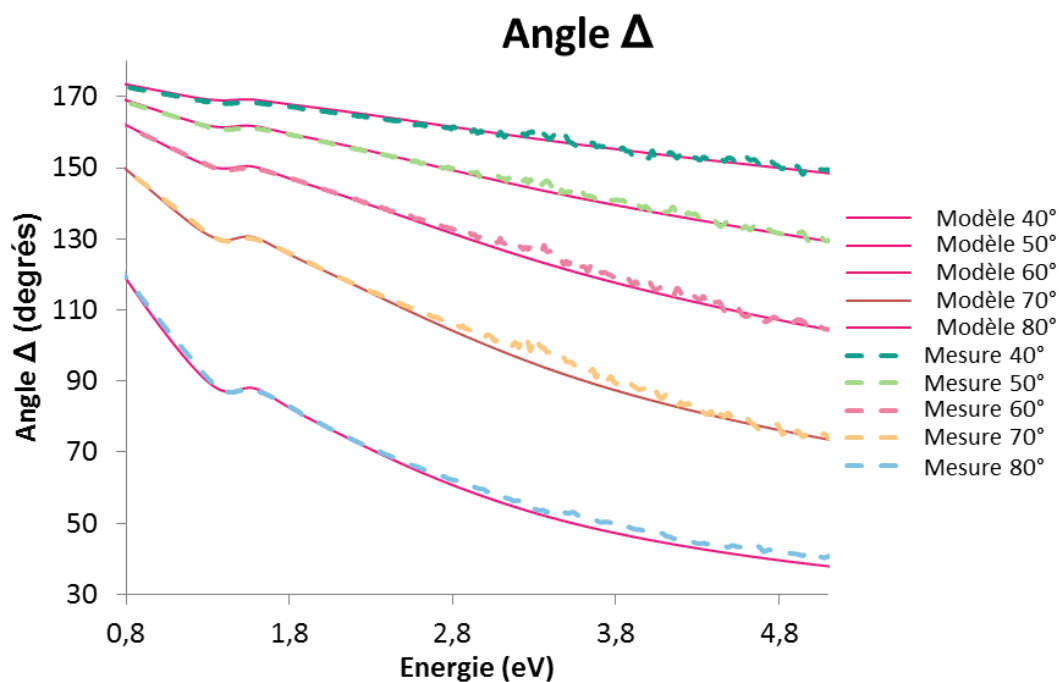
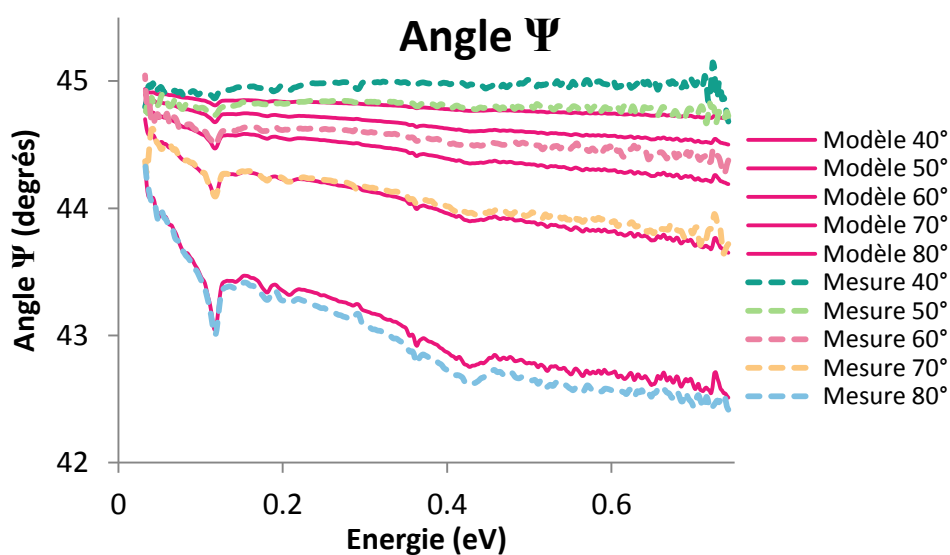


Figure 69 : Spectres mesurés et calculés des angles ellipsométriques (Ψ et Δ) du substrat d'aluminium, dans le domaine UV-visible à plusieurs angles d'incidence.

b) Domaine IR

Paramètres	Amplitude (A)	Largeur (Br)	Résonance (eV)
Osc. 1 - Drude	932.82	0.04	/
Osc. 2 - Lorentz	1212.40	0.23	0.11
Osc. 3 - Lorentz	696.57	0.02	0.12

Tableau 11: Paramètres des oscillateurs issus de l'optimisation du modèle de la réponse optique dans le domaine IR du substrat d'aluminium.



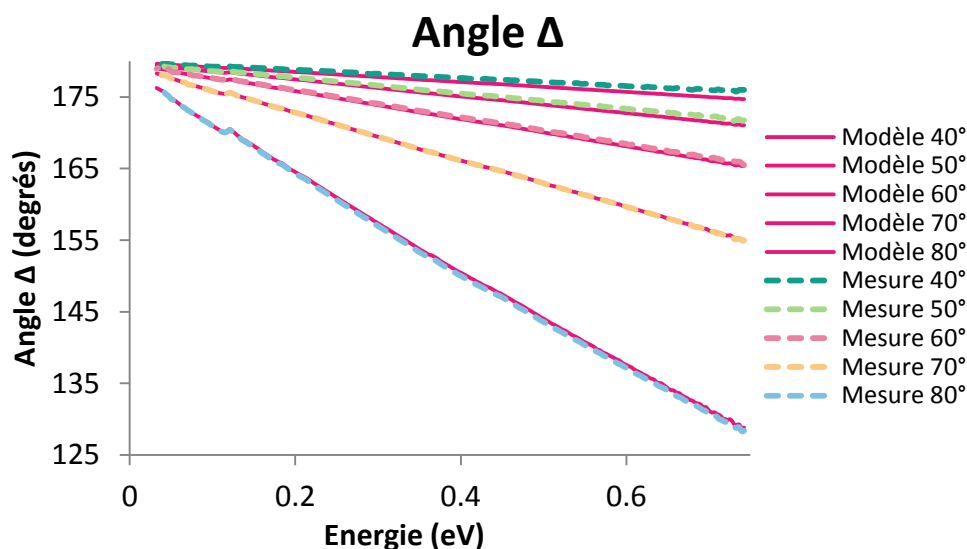


Figure 70: Spectres mesurés et calculés des angles ellipsométriques (Ψ et Δ) du substrat d'aluminium, dans le domaine IR à plusieurs angles d'incidence.

Grâce à ces mesures, le modèle ellipsométrique du substrat pourra servir de base au modèle pour les couches minces.

C. Indices optiques des couches composant l'absorbeur tandem

1. NiCrO_{x1}

Dans ce paragraphe, nous allons décrire la méthode générale qui a été employée dans cette thèse pour toutes les couches minces étudiées ci-après, relatives à la couche mince NiCrO_{x1} . Cette méthode a été appliquée identiquement pour les indices des autres couches composant l'empilement. Comme exposé précédemment pour le substrat d'aluminium, les mesures ellipsométriques sont réalisées séparément pour les domaines UV-visible-NIR et IR.

a) Domaine UV-visible-NIR (243nm - 1698nm)

Lors de l'établissement d'un modèle ellipsométrique, la première étape consiste à utiliser le modèle correspondant au substrat. Les angles ellipsométriques mesurés vont ensuite être comparés aux angles calculés par le modèle ellipsométrique.

La différence entre modèle et mesure peut alors être très importante ou déjà très proche de la solution visée. Pour réaliser l'étape suivante, il est nécessaire de connaître un minimum d'information sur la couche dont les indices sont à déterminer. En effet, la mesure apporte deux grandeurs, Ψ et Δ . Or, la simulation nécessite trois paramètres : l'épaisseur de la couche, la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Ce système n'est donc pas solvable en l'état. Il est nécessaire de réduire le nombre des paramètres. Le plus

couramment, l'épaisseur de la couche est une grandeur accessible et peut donc être incorporée au modèle ellipsométrique de la couche mince. C'est le cas ici, car l'épaisseur de l'échantillon est connue et vaut 70nm (calibration de l'épaisseur des dépôts par profilomètre Veeco Dektak 6M au CRM Group).

Par ajout de paramètres (oscillateurs) et optimisation successives de ceux-ci, une correspondance entre la mesure et le modèle peut être trouvée. En ce qui concerne le type d'oscillateurs à ajouter au modèle, cela dépend bien sûr de la nature de la couche. Les seuls oscillateurs à avoir un réel sens physique sont les oscillateurs de Drude et Lorentz, l'un pour modéliser les oscillations des électrons libres, l'autre celle des électrons liés.

Au final, pour la couche de NiCrO_{x1} , 5 oscillateurs de Lorentz ont été nécessaires pour modéliser de façon précise la réponse optique de la couche. Les paramètres de chaque oscillateur sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Paramètres	Amplitude (A)	Largeur (Br)	Résonance (eV)
Osc. 1	21.62	1.61	0.21
Osc. 2	3.42	3.57	2.15
Osc. 3	2.10	4.54	5.58
Osc. 4	1.28	5.90	2.17
Osc. 5	0.60	5.26	3.03

Tableau 12: Paramètres des oscillateurs issus de l'optimisation du modèle de la réponse optique dans le domaine UV-visible-NIR de la couche de NiCrO_{x1} .

Les angles ellipsométriques (mesurés et calculés) de la couche NiCrO_{x1} sont présentés sur les Figure 71A et B en fonction de l'énergie. Il est remarquable que la correspondance entre la mesure et le modèle soit quasi parfaite. Pour rappel, l'ajustement entre mesure et modèle est réalisé simultanément sur tous les angles d'incidence. Une telle démarche permet donc d'obtenir de façon précise les indices optiques d'une telle couche dans le domaine UV-visible-NIR.

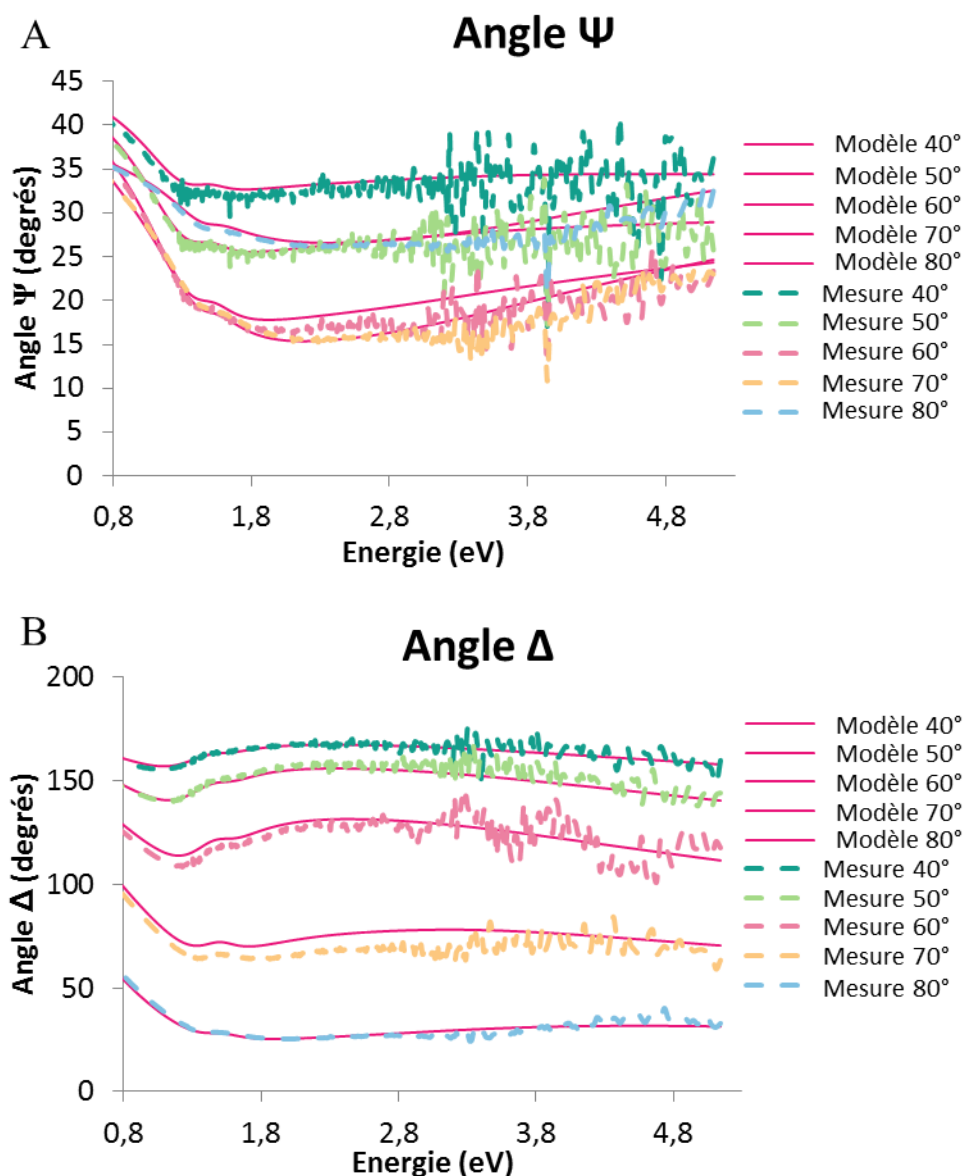


Figure 71 : Spectres mesurés et calculés des angles ellipsométriques (Ψ et Δ), dans le domaine UV-visible-NIR à plusieurs angles d'incidence. Couche de NiCrO_{x1} de 70nm déposée sur aluminium.

b) Domaine IR (1670nm – 38124nm)

Afin d'obtenir les indices optiques sur tout le domaine spectral d'intérêt pour l'application, la procédure détaillée ci-dessus est reproduite sur les spectres des angles ellipsométriques mesurés dans le domaine IR. A nouveau, il faut déterminer le type et le nombre des oscillateurs ainsi que leurs paramètres à optimiser. Les résultats de l'optimisation sont présentés dans le Tableau 13.

Paramètres	Amplitude (A)	Largeur (Br)	Résonance (eV)
Osc. 1 - Drude	3.44	8.60	/
Osc. 2 - Lorentz	1.81	0.61	0.73

Tableau 13 : Paramètres des oscillateurs issus de l'optimisation du modèle de la réponse optique dans le domaine IR de la couche de NiCrO_{x1} .

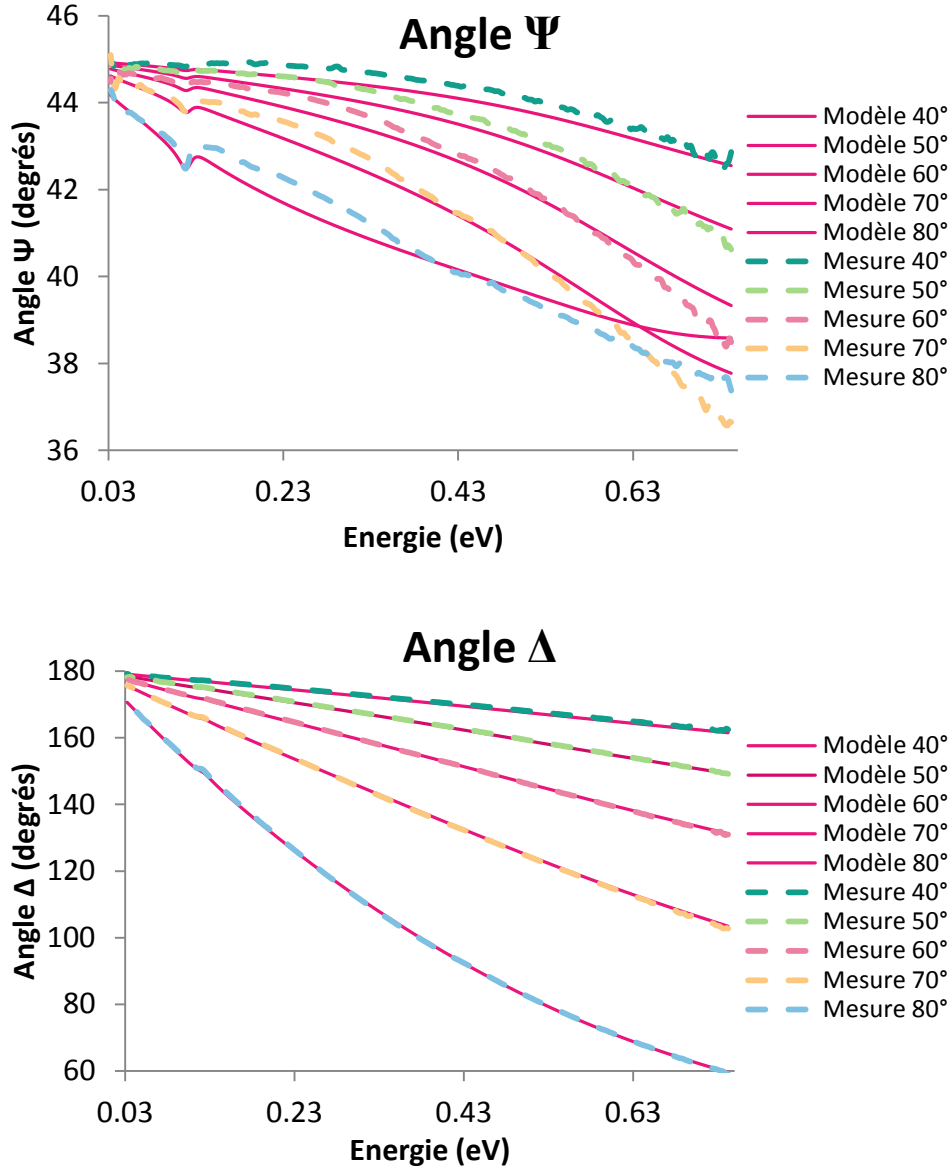


Figure 72: Spectres mesurés et calculés des angles ellipsométriques (Ψ et Δ), dans le domaine IR à plusieurs angles d'incidence. Couche de NiCrO_{x1} de 70nm déposée sur aluminium.

Au final, les indices optiques n et k de la couche NiCrO_{x1} sont présentés à la Figure 73. Pour rappel, la fonction diélectrique $\epsilon(\lambda)$ d'un matériau correspond au carré de l'indice de réfraction complexe $\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) + ik(\lambda)$.

Sur la Figure 73, un léger décrochage entre les deux zones du spectre est observable à 1700nm. Cela correspond à la transition entre les gammes couvertes par les deux instruments.

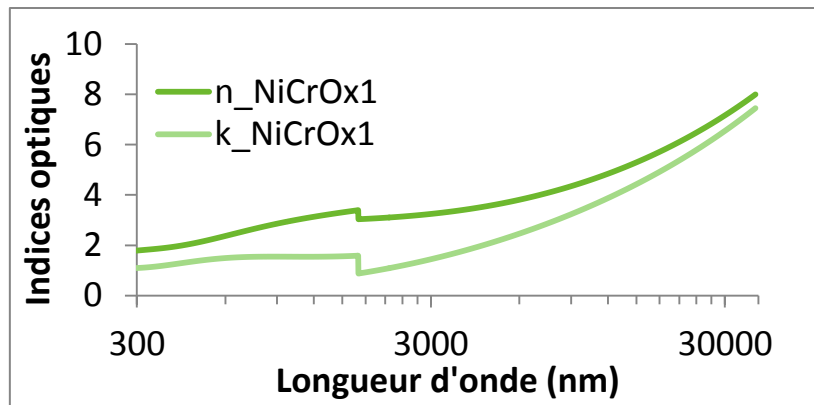


Figure 73: Indices optiques (n, k) de la couche de NiCrO_{x1} , déterminés par ellipsométrie UV-IR.

Grâce à ces indices, la réflectance de la couche NiCrO_{x1} sur substrat d'aluminium a été simulée et comparée à la réflectance mesurée de l'échantillon correspondant. La Figure 74 présente les spectres de réflectance mesuré et simulé avec une correspondance quasi-parfaite. Les indices sont donc validés et pourront être utilisés lors de simulations sur des empilements plus complexes (tandem, par exemple).

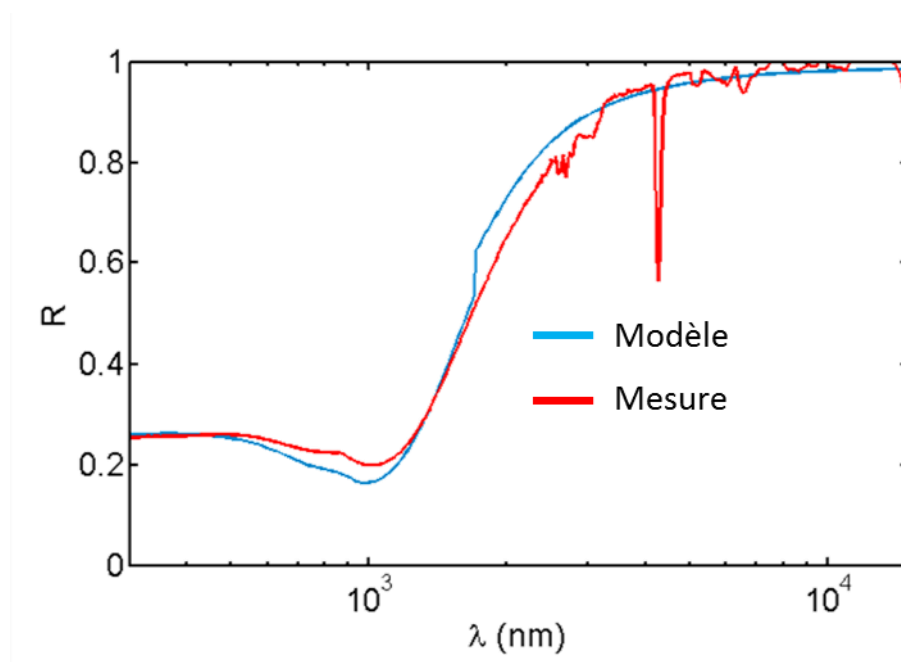


Figure 74: Comparaison entre réflectance mesurée et simulée à partir des indices optiques obtenus par ellipsométrie d'une couche de NiCrO_{x1} de 70nm d'épaisseur. Notons toujours la présence du pic d'absorption à environ 4200nm dû à la liaison O-H de l'eau en surface lors de la mesure de réflectance dans le domaine IR.

2. SnO_x

Concernant la couche de SnO_x , le travail a été plus simple car les indices optiques du domaine UV-visible-NIR de cette couche étaient déjà tabulés dans la littérature [117]. La détermination ellipsométrique des indices optiques de la couche SnO_x n'a été menée que dans

le domaine IR. Comme la méthodologie appliquée est la même que pour la couche de NiCrO_{x1} , seuls les paramètres des oscillateurs sont indiqués dans le Tableau 14.

Paramètres	Amplitude (A)	Largeur (Br)	Résonnance (eV)
Osc. 1 - Lorentz	30.36	0.03	0.04
Osc. 2 - Lorentz	0.62	0.09	0.40
Osc. 3 - Lorentz	0.48	0.03	0.20
Osc. 4 - Lorentz	0.19	0.20	0.21

Tableau 14: Paramètres des oscillateurs issus de l'optimisation du modèle de la réponse optique dans le domaine IR de la couche de SnO_x .

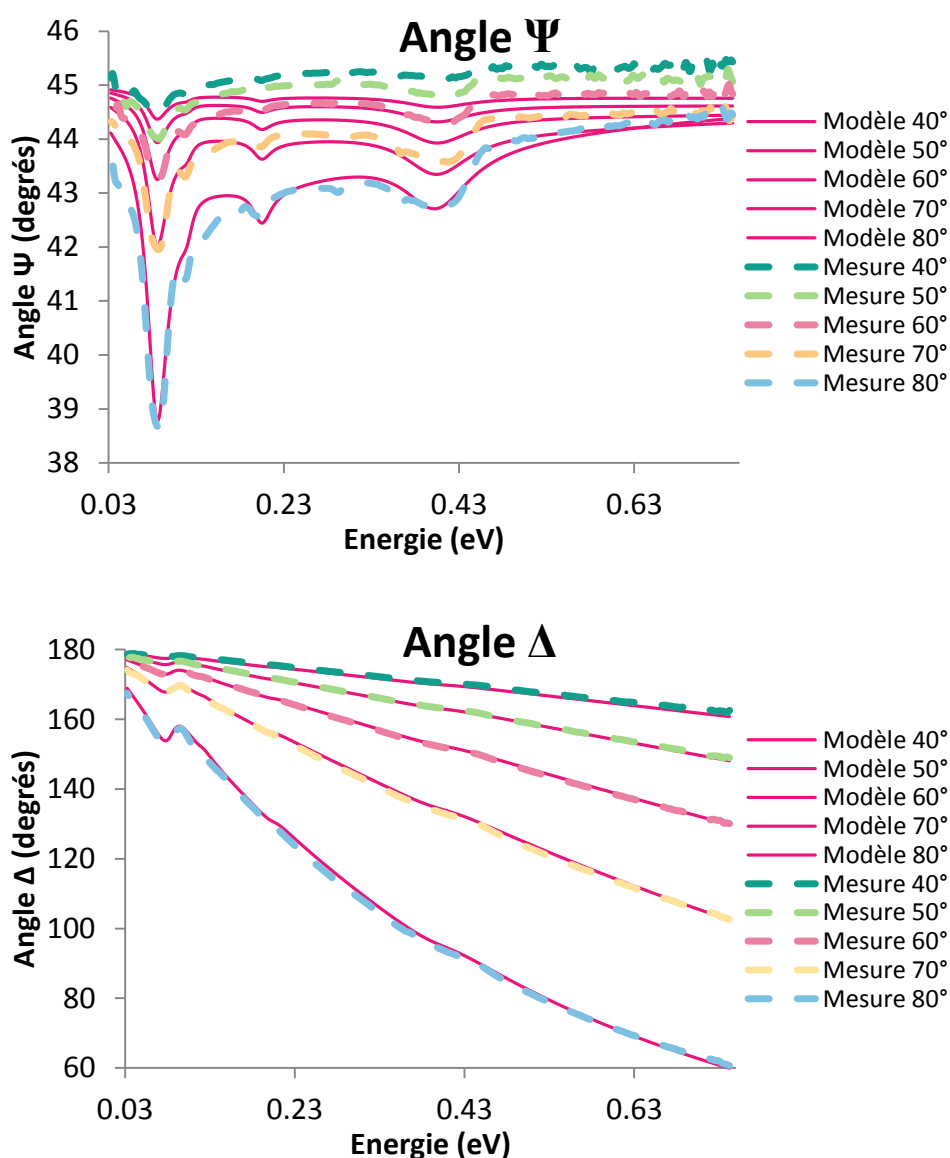


Figure 75: Spectres mesurés et calculés des angles ellipsométriques (Ψ et Δ), dans le domaine IR à plusieurs angles d'incidence. Couche de SnO_x de 70nm déposée sur aluminium.

Grâce au modèle ellipsométrique, les indices optiques du SnO_x peuvent être extraits et représentés sur la Figure 76. Ainsi seront-ils utilisés pour des simulations d'empilements de couches.

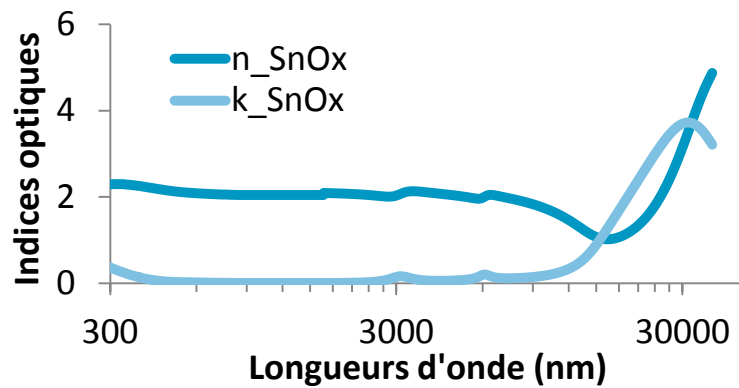


Figure 76: Indices optiques (n, k) de la couche de SnO_x : domaine UV-visible, indice tabulés dans la littérature[117], domaine IR, indices déterminés par ellipsométrie IR.

3. NiCrO_{x2}

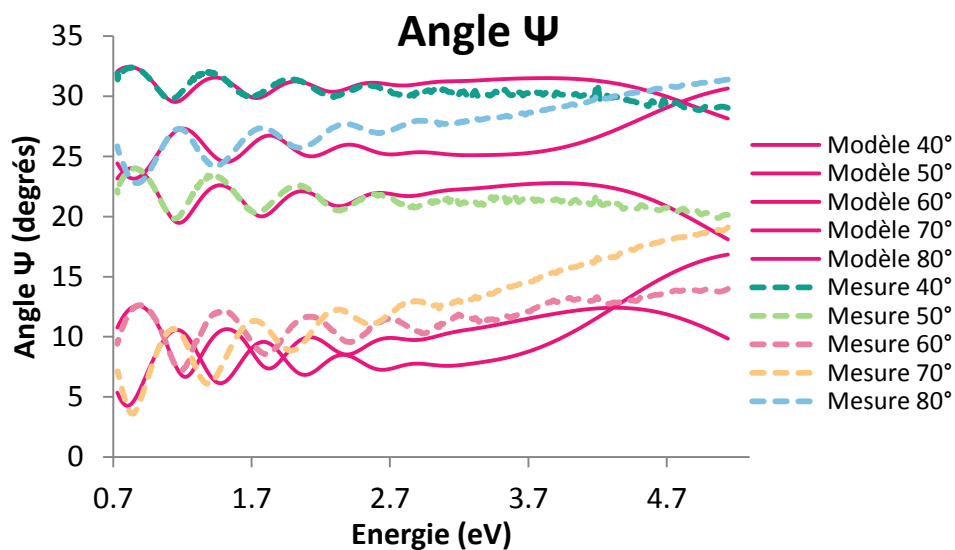
Pour finir l'étude des indices optiques des couches minces composant l'empilement de l'absorbeur solaire, les indices optiques de la couche NiCrO_{x2} ont été extraits, d'une part dans le domaine UV-visible-NIR et d'autre part dans l'IR.

a) *Domaine UV-visible*

Les paramètres des oscillateurs permettant d'optimiser le modèle ellipsométrique sont présentés dans les tableaux suivants.

Paramètres	Amplitude (A)	Largeur (Br)	Résonnance (eV)
Osc. 1 - Lorentz	0.55	9.23	1.77
Osc. 2 - Lorentz	2.24	2.16	4.47

Tableau 15: Paramètres des oscillateurs issus de l'optimisation du modèle du comportement optique dans le domaine UV-visible-NIR de la couche de NiCrO_{x2} .



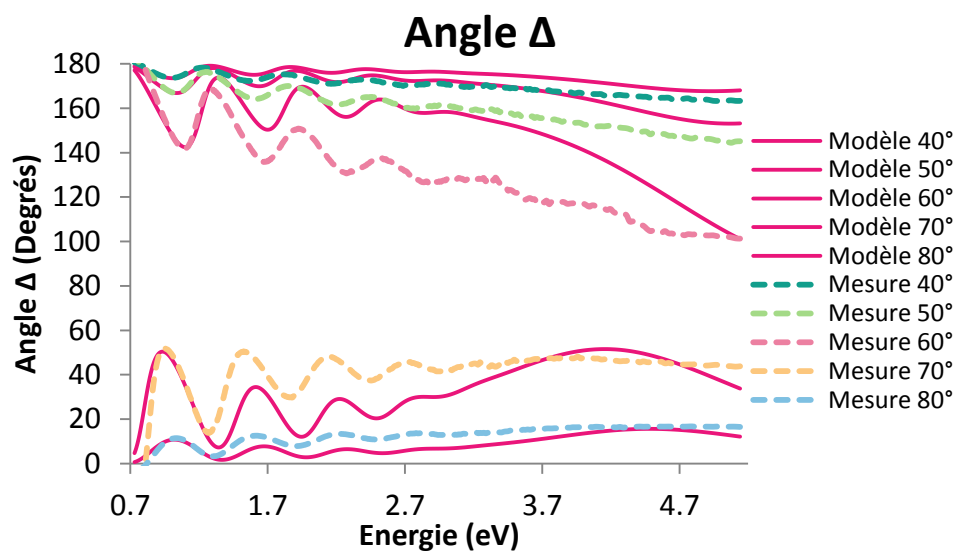
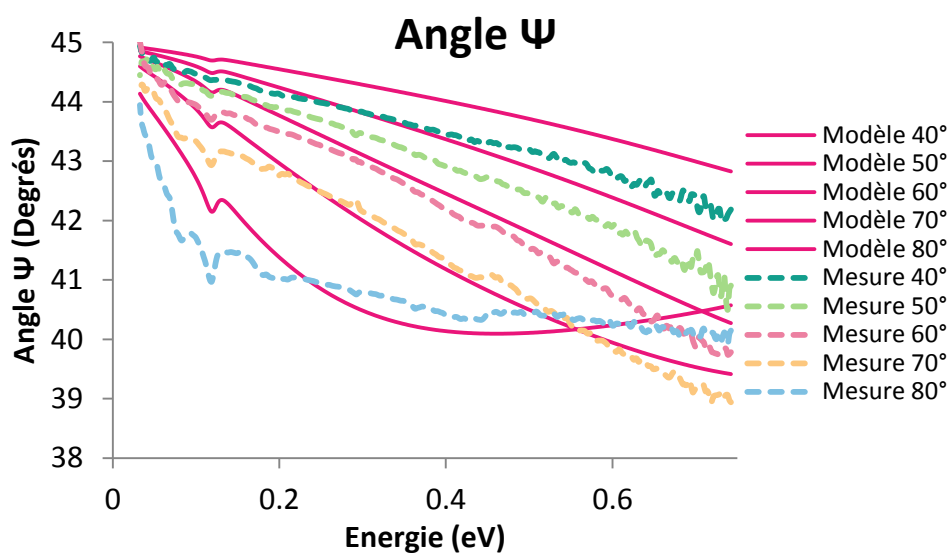


Figure 77: Spectres mesurés et calculés des angles ellipsométriques (Ψ et Δ), dans le domaine UV-visible à plusieurs angles d'incidence. Couche de NiCrO_{x2} de 70nm déposée sur aluminium.

Paramètres	Amplitude (A)	Largeur (Br)	Résonnance (eV)
Osc. 1 - Lorentz	20.52	0.40	2.23
Osc. 2 - Lorentz	232.77	10.00	0.01

Tableau 16: Paramètres des oscillateurs issus de l'optimisation du modèle du comportement optique dans le domaine IR de la couche de NiCrO_{x2} .



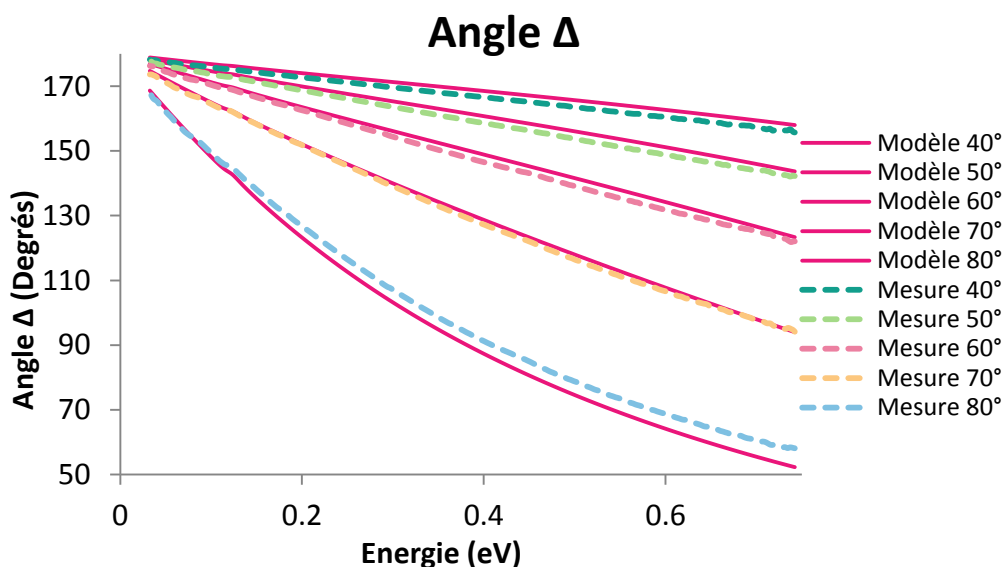


Figure 78: Spectres mesurés et calculés des angles ellipsométriques (Ψ et Δ), dans le domaine IR à plusieurs angles d'incidence. Couche de NiCrO_{x2} de 70nm déposée sur aluminium.

Ainsi les indices optiques de la couche NiCrO_{x2} sont-ils présentés à la Figure 79.

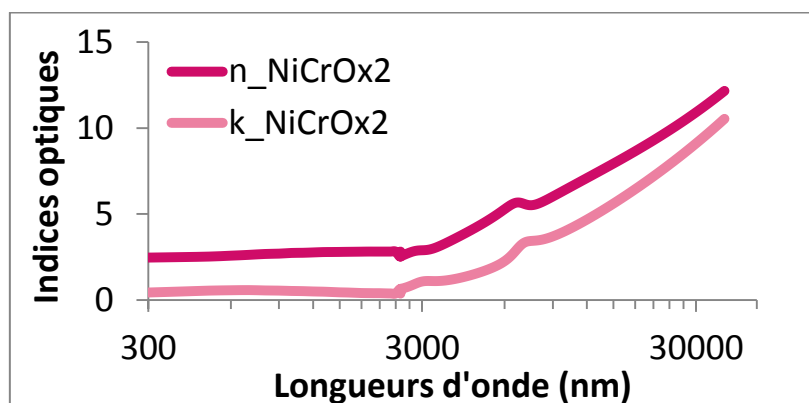


Figure 79 : Indices optiques de la couche de NiCrO_{x2} , déterminés par ellipsométrie UV-IR.

4. Absorbeur tandem

Afin de tester les indices optiques obtenus, la simulation de la réflectance du système S4 (chapitre 4) composé de: $\text{Al}/\text{NiCrO}_{x1}$ (70nm)/ NiCrO_{x2} (70nm)/ SnO_x (70nm)/ SiO_x (70nm), a été réalisée et est présentée à la Figure 80. Les indices optiques de la silice sont bien connus et ce pour toute la gamme spectrale étudiée.

Notons que la correspondance n'est pas exacte, mais reste assez bonne aux courtes longueurs d'onde et dans l'infrarouge. Nous jugeons suffisante la correspondance entre simulation et mesure que pour utiliser les indices dans les modélisations que nous réalisons par la méthode des matrices de transfert à trois dimensions. La Figure 80 étant une prédiction

de la réponse optique d'un empilement de quatre couches sur un substrat métallique (5 éléments constitutifs), l'accord entre mesure de réflectance et simulation est remarquable.

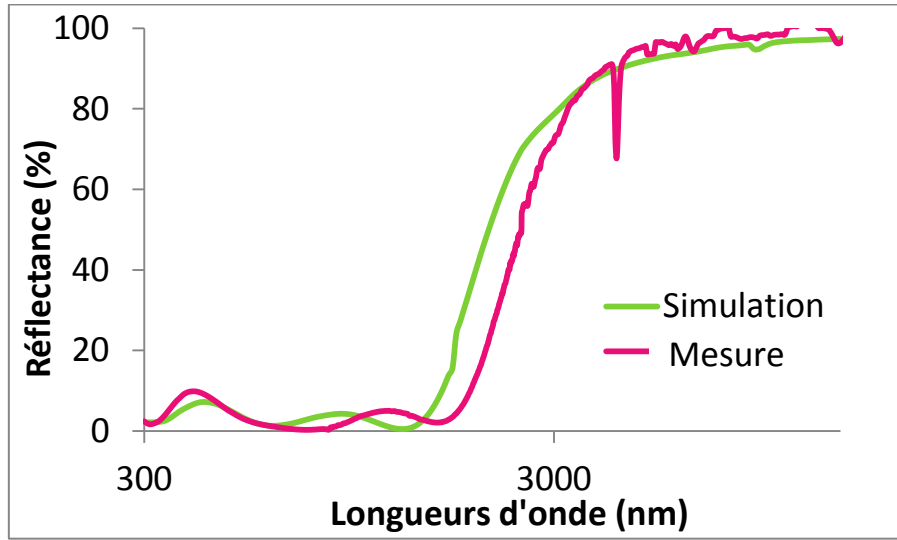


Figure 80: Comparaison entre les spectres de réflectance du système S4 mesuré et simulé à partir des indices optiques de chaque couche provenant, respectivement, de l'extraction par ellipsométrie et de la littérature.

V. Simulation des performances optothermiques d'une structure 3D d'absorbeur solaire

A. Optimisations

1. Longueur d'onde seuil λ_c

On appelle longueur d'onde seuil, la longueur d'onde à laquelle la réflectance idéale d'un absorbeur solaire passe de 0 à 1 (soit 0% à 100%). La forme de cette fonction est celle qu'une fonction créneau, décrite de la façon suivante :

$$\begin{cases} R(\lambda < \lambda_c) = 0 \\ R(\lambda \geq \lambda_c) = 1. \end{cases} \quad (6.6)$$

L'une des interrogations soulevée dans cette thèse est de positionner de façon idéale la longueur d'onde seuil, λ_c . En effet, plus la transition de notre spectre de réflectance simulé serait proche de λ_c , plus le calcul serait proche de l'optimale. L'intuition ne suffit pas pour estimer cette valeur. Pour connaître cette longueur d'onde seuil optimale, l'absorbance solaire et l'émissivité thermique ont été calculées pour 100 courbes idéales simulées avec diverses valeurs de λ_c , réparties entre 300 et 50000nm (répartition logarithmique). Ainsi, la longueur d'onde seuil optimale est déterminée comme étant celle qui maximise l'absorbance solaire et

minimise l'émissivité thermique. Pour ce calcul, deux fonctions de mérite ont été introduites : $f_1=\alpha$ et $f_2=1-\varepsilon$. Pour déterminer l'optimum, on cherche $f_1+f_2=2$, correspondant à des valeurs théoriques de 100% d'absorbance et solaire et 0% d'émissivité thermique.

Après ce calcul, les courbes suivantes présentent les résultats obtenus (Figure 81). Finalement, la longueur d'onde seuil doit être le plus proche de 2500 nm. La courbe idéale ainsi obtenue est présentée à la Figure 82.

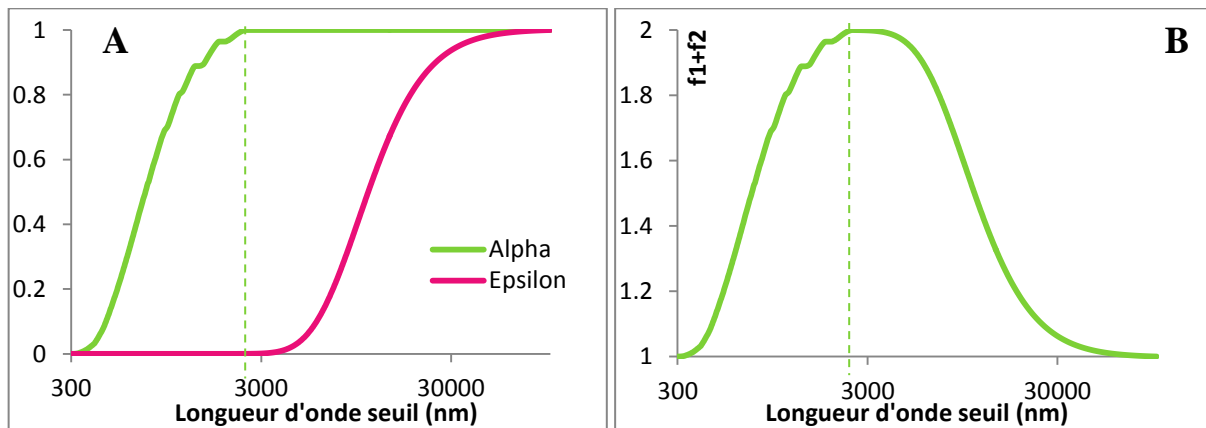


Figure 81: A. Calcul de l'absorbance solaire et de l'émissivité thermique en fonction de la longueur d'onde seuil. B. Calcul de la fonction de mérite f_1+f_2 , avec $f_1=\alpha$ et $f_2=1-\varepsilon$, en fonction de la longueur d'onde seuil.

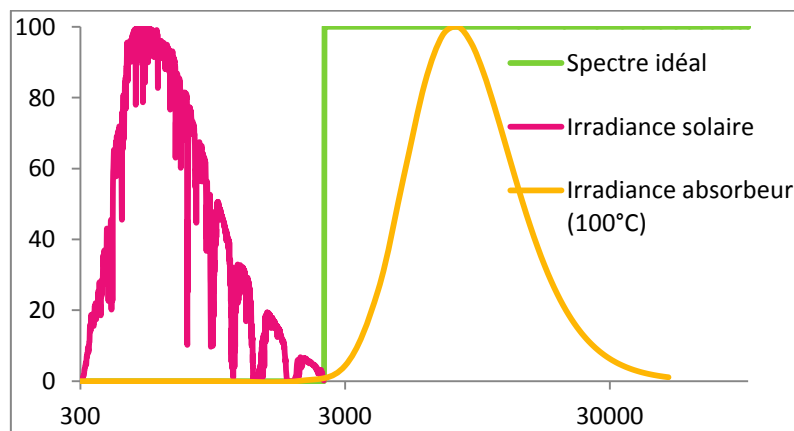


Figure 82: Spectre de réflectance d'un absorbeur idéal, optimisé en fonction de la longueur d'onde.

2. Aluminium nu

Dans un premier temps, une structure de type « gaufre » gravée dans le substrat d'aluminium va être l'objet de nos investigations. Dans la littérature, de nombreux métaux ont déjà été texturés afin de créer des pièges à lumière [21,28,29]. L'aluminium ayant une émissivité très faible, il est certainement possible de réaliser une sélectivité en texturant l'aluminium. Pour réaliser un tel absorbeur, les paramètres géométriques doivent être déterminés afin d'optimiser les performances de l'absorbeur. Une population d'individus, représentant une distribution aléatoire des paramètres, est d'abord créée. Ensuite, l'algorithme

génétique utilise la méthode RCWA pour calculer les réponses optiques de chaque individu, correspondant à une structure particulière.

Après 40 générations, plusieurs solutions, fournies par l'algorithme génétique, ont été sélectionnées. Elles correspondent au critère imposé pour l'optimisation, identique à la problématique récurrente de cette thèse : maximiser l'absorbance solaire, tout en conservant une émissivité thermique inférieure à 5%. Finalement, la solution finale choisie parmi les solutions Pareto est celle dont l'absorbance solaire est la plus élevée, tout en conservant une émissivité inférieure à 5%. Les paramètres géométriques obtenus pour cette solution sont les suivants :

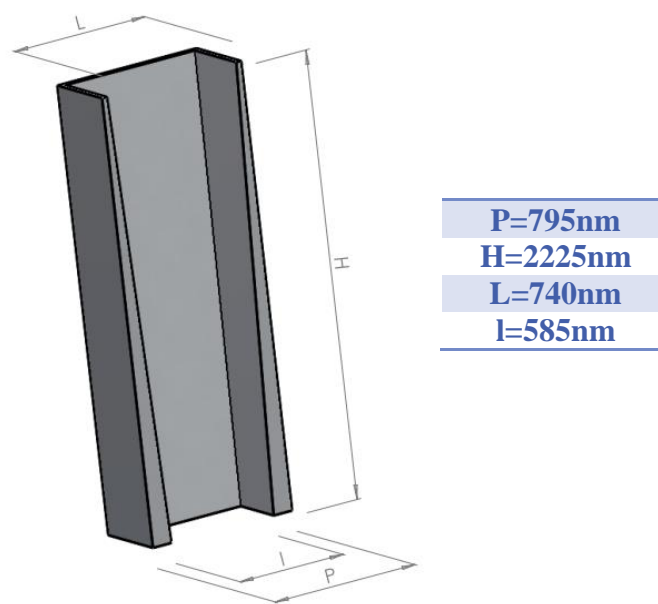


Figure 83: Schéma et dimensions de la structure d'aluminium seul, optimisée par algorithme génétique.

Avec ces paramètres de texturation, le spectre de réflectance correspondant est présenté à la Figure 84, en comparaison avec celui du substrat plan. Ce spectre correspond à des performances optothermiques de $\alpha=81,5\%$ et $\varepsilon=2,9\%$. En comparaison, le substrat plan d'aluminium possède une absorbance solaire de 16,8% et une émissivité thermique de 1,5%. Ces performances sont déjà très intéressantes, mais toutefois, l'absorbance solaire reste largement inférieure à 95%, ce qui reste insuffisant si l'on souhaite réaliser cette structure à des fins de commercialisation.

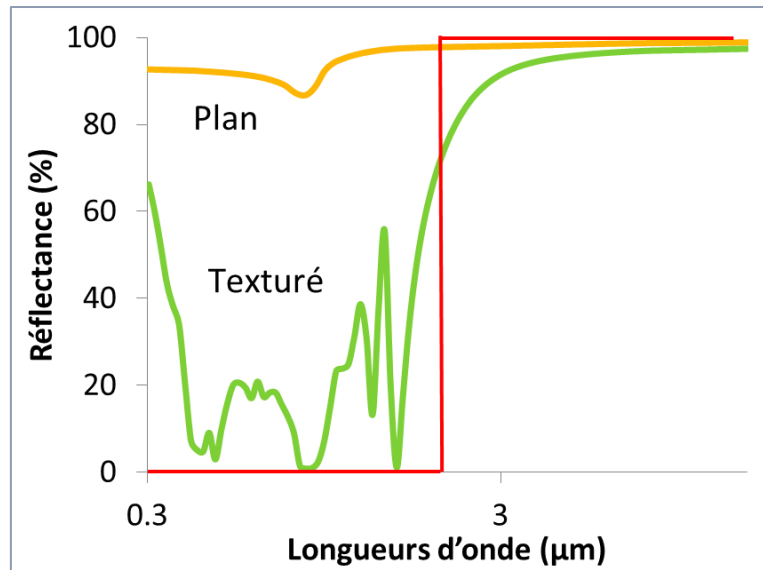


Figure 84: Spectres de réflectance de l'aluminium plan et de l'aluminium texturé optimisé par l'algorithme génétique. Le spectre idéal déterminé au paragraphe V.A.1. est représenté en rouge.

Pour la suite de l'étude, nous avons réalisé une étude de structuration du substrat d'aluminium, recouvert, de façon conforme, par le tandem absorbeur solaire bicouche, composé de $\text{NiCrO}_{x1}/\text{SnO}_x$.

3. Absorbeur tandem sur aluminium texturé

L'ajout de l'absorbeur tandem sur le substrat d'aluminium texturé nécessite de réitérer l'optimisation. A nouveau, une population d'individus a été créée et 40 générations ont été générées. Les meilleures solutions ont été extraites et à nouveau, l'une d'elles a été sélectionnée, selon le même critère que pour le cas précédent. De façon attendue, la valeur des paramètres est très différente de celle obtenue pour le substrat nu. Les paramètres obtenus ici sont les suivants :

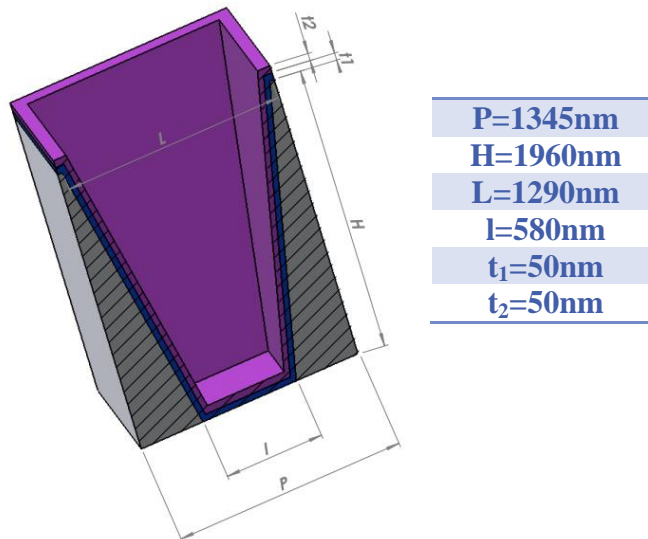


Figure 85: Schéma et dimensions de la structure aluminium revêtu de l'absorbeur tandem, $\text{NiCrO}_{x1}/\text{SnO}_x$, optimisée par algorithme génétique.

Le spectre de réflectance de la structure revêtue conformément par l'absorbeur est présenté à la Figure 86. Les performances sont à la hauteur des espérances, correspondant à une absorbance solaire de 97,3% et une émissivité thermique de 4,8%. En comparaison, les meilleures propriétés obtenues expérimentalement pour un absorbeur bicouche, sur un substrat plan, sont $\alpha=91,2\%$ et $\varepsilon=1,5\%$ (Chapitre 4). Ces valeurs sont remarquables et permettent de mettre en valeur la synergie possible due au couplage entre tandem et structure. Il est à noter qu'avec seulement deux couches sur substrat texturé, des performances supérieures à celles de l'empilement quatre couches ($\text{NiCrO}_{x1}/\text{NiCrO}_{x2}/\text{SnO}_x/\text{SiO}_x$: $\alpha=96,1\%$ et $\varepsilon=2,2\%$) ont été obtenues. Malgré une structure très complexe à réaliser en façon pratique, il ne faut donc pas négliger l'apport possible d'une structuration du substrat et cela dans un procédé de réalisation d'un absorbeur solaire plus « simple ». Pour la suite du travail, la détermination d'une technique de structuration de surface prometteuse sera étudiée. Celle-ci permettra à la fois une « facilité » de fabrication et un gain de performances suffisant, afin de justifier l'utilisation d'une structure plutôt qu'un empilement tandem « classique ».

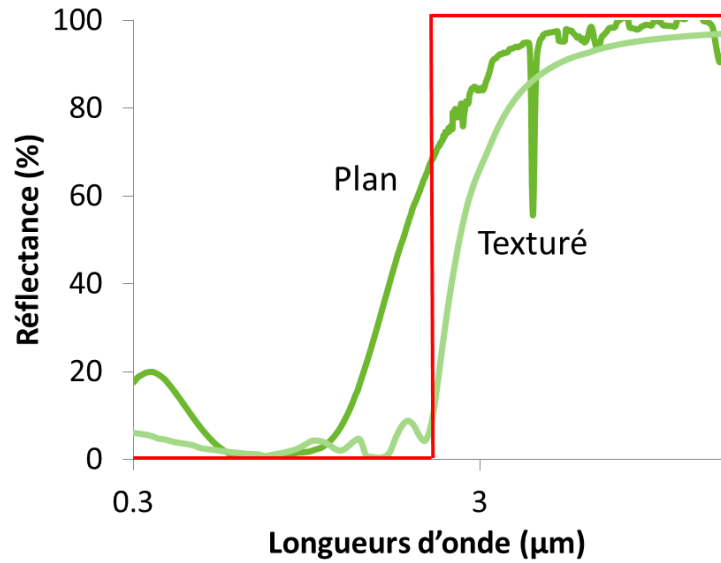


Figure 86: Spectres de réflectance de l'absorbeur tandem sur aluminium plan et de l'aluminium texturé recouvert de façon conforme par l'absorbeur tandem, optimisé par l'algorithme génétique.

B. Répartition des solutions

Pour comprendre comment l'algorithme génétique progresse vers l'optimum du problème, le graphe suivant (Figure 87) présente les valeurs des fonctions de mérite f_1 et f_2 , obtenues pour chaque individu de la population.

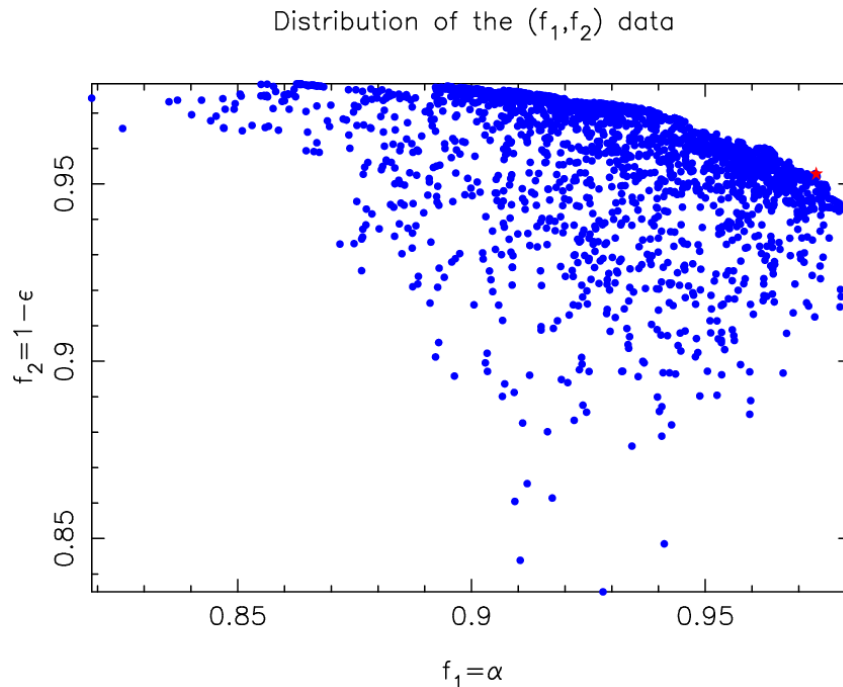


Figure 87: Représentation graphique de toutes les solutions testées par l'algorithme génétique, en fonction des valeurs des fonctions de mérite obtenues. Le point-étoile rouge correspond à la solution finale choisie.

D'après ce graphe, l'algorithme progresse très vite vers la limite possible des performances. En effet, très peu d'individus se situent loin de la zone à forte densité de points.

Un arc de cercle regroupant les meilleures solutions relie $f_{1\max}$ et $f_{2\max}$, en passant par le point de maximisation de f_1 et f_2 simultanément. Cet arc de cercle décrit l'ensemble des solutions Paréto-optimales, soit les solutions pour lesquelles améliorer l'une des deux fonctions ne peut se faire qu'en dégradant l'autre. Le choix de la solution qui conviendra le mieux au problème nécessite une étude au cas par cas des combinaisons des solutions Paréto-optimales. Ici, pour rappel, nous tolérons une émissivité de 5%. C'est pourquoi, le choix de la solution s'est porté en priorité vers une maximisation de l'absorbance solaire en conservant l'émissivité sous la valeur de 5%.

C. Tolérance sur les paramètres géométriques

Afin de connaître la tolérance sur les paramètres géométriques qui ont été calculés par l'algorithme génétique, les spectres de réflectance ont été recalculés avec, à chaque fois une variation (pas) de $\pm 5\%$ sur chacune des valeurs optimales des paramètres (sauf pour les épaisseurs t_1 et t_2 , où le pas minimum vaut 10%). Cette étude va également pouvoir déterminer la nature des abords de la solution optimale c'est-à-dire $F'(P_{\text{opt}}, H_{\text{opt}}, L_{\text{opt}}, t_{1\text{opt}}, t_{2\text{opt}}) \sim 0$ ou très grande.

Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau 17. L'écart relatif moyen par rapport aux performances obtenues à l'optimale ($\alpha=97,3\%$ et $\varepsilon=4,8\%$) est calculé en bas de tableau. Seule une très légère variation d'absorbance solaire est observée alors qu'une variation légèrement plus importante est observée sur l'émissivité thermique. Cela prouve que les performances sont tout de même très stables vis-à-vis des variations des paramètres géométriques. Cela implique donc que, pour une éventuelle fabrication, la précision sur les paramètres n'a pas besoin d'être rigoureusement surveillée. Une variation de 5% des paramètres peut être acceptée.

Paramètres optimaux	Paramètres modifiés	Alpha	Epsilon
P_{opt}=1345nm	1340	97.07%	4.74%
	1350	97.07%	4.75%
	1280	97.02%	4.68%
	1410	97.10%	4.83%
H_{opt}=1960nm	1955	97.07%	4.75%
	1965	97.07%	4.75%
	1860	97.03%	4.74%
	2060	97.10%	4.75%
L_{opt}=1290nm	1785	96.64%	4.73%

	1960	98.09%	6.52%
$l_{\text{opt}}=580\text{nm}$	555	97.05%	4.75%
	605	97.08%	4.75%
$t_{1\text{opt}}=50\text{nm}$	45	96.54%	4.50%
	55	97.43%	5.04%
$t_{2\text{opt}}=50\text{nm}$	45	97.36%	4.70%
	55	96.71%	4.80%
Ecart relatif moyen		0.21%	3.98%

Tableau 17: Calcul de la stabilité de la solution optimale, calculée par algorithme génétique. Chaque paramètre optimal a été modifié de $\pm 5\%$, sauf les épaisseurs, t_1 et t_2 , modifiées de $\pm 5\text{nm}$ les autres paramètres étant gardés constants et égaux à leurs valeurs optimales.

En conclusion, une telle structure permet d'atteindre des performances jusqu'ici inégalée dans la littérature. Mais surtout, elle nous permet de comprendre l'apport d'une telle structure par rapport à un empilement de couches minces. Les performances sont également atteintes pour une large gamme de paramètres géométriques, ce qui traduit la robustesse de la solution trouvée par optimisation.



Chapitre 7

Substrats d'aluminium texturés pour
l'absorption optique dans le domaine UV-
visible-NIR

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés à l'optimisation d'une structure tridimensionnelle bien définie afin d'apporter la preuve de principe de la synergie possible entre couches minces et texturation du substrat. L'ordre de grandeur des paramètres géométriques est crucial et doit être inférieur à la longueur d'onde dite de seuil ($2,5\mu\text{m}$). Toutefois, en réalité, une structure telle qu'étudiée précédemment n'est pas réalisable à grande échelle. Les techniques possibles pour réaliser de telles structures sont des techniques qui requièrent une très grande précision (photolithographie – interférométrie laser...). Elles ne sont donc pas adaptées pour de larges dimensions (problème d'alignement, d'ombrage etc.). Afin d'envisager une application plus réaliste, des techniques de texturation produisant des motifs aléatoires sont étudiées dans ce chapitre.

Tout d'abord, nous nous concentrerons sur les voies de texturation chimiques. Etant donné un substrat métallique, ici l'aluminium, de nombreuses substances sont capables d'attaquer chimiquement le substrat. Ensuite, une technique alternative de texturation laser sera employée afin d'optimiser l'absorption optique.

II. Texturation par voie chimique

A. Solutions testées

Trois types de solutions peuvent être employés pour attaquer l'aluminium : acide fort, acide faible et base. Les solutions testées sont présentées ci-dessous. Toutefois, les résultats principaux ont été obtenus par des solutions d'acides forts et seront donc développés dans ce manuscrit. Les résultats obtenus avec les autres solutions sont détaillés à l'Annexe II.

1. Acide fort : agent de Beck HCl/HF

La solution la plus connue permettant d'attaquer l'aluminium est un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique ($[\text{HCl}] = 9.7 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HF}] = 1.0 \text{ mol.L}^{-1}$), également appelée agent de gravure de Beck. Ce type de solution permet d'attaquer l'aluminium au point le plus faible de sa structure cristalline : les joints de grains. Des motifs très « carrés » peuvent alors apparaître, dus au réseau cubique à face centrée de l'aluminium (Figure 88). Ce type d'attaque est utilisé notamment dans le domaine des surfaces hydrophobes.

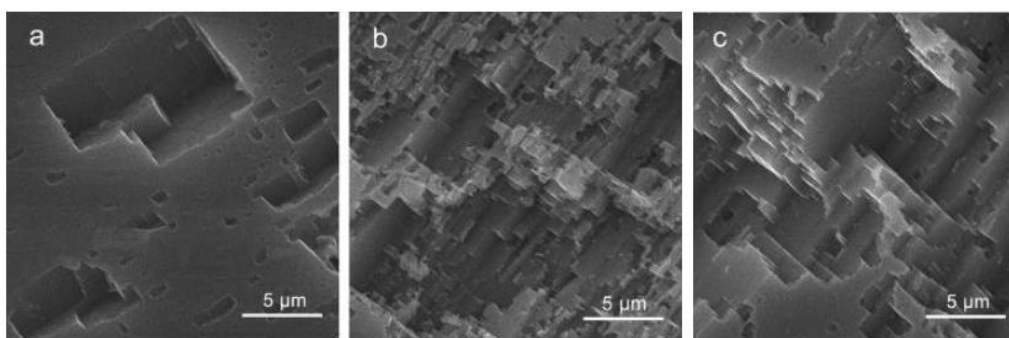


Figure 88: Micrographies MEB de surfaces d'aluminium traitées par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique pendant a. 5s, b. 10s et c. 15s, à température ambiante [150].

2. Acide faible : FeCl_3

Les acides faibles permettent également une attaque de l'aluminium, créant un motif en surface. Dans l'objectif de maximiser le nombre de motifs étudiés pour l'application des absorbeurs solaires, il est intéressant d'utiliser aussi ces acides. Dans la littérature, l'acide FeCl_3 est renseigné comme un bon candidat pour l'attaque de l'aluminium [151]. Le temps d'attaque est toutefois plus long (entre 5 et 20 min), dû à une réactivité inférieure de la solution vis-à-vis du métal. Toutefois, la vitesse de réaction plus lente de l'attaque chimique pourrait être un avantage, en procurant un contrôle plus fin du degré de dégradation de la surface.

3. Base : NaOH

Diverses études ont également rapporté l'effet d'un traitement alcalino-basique sur l'aluminium, permettant de créer des surfaces très rugueuses, en vue d'applications liées à l'hydrophobicité [152]. Une structure typique obtenue est présentée à la Figure 89. Une telle structure présente une rugosité très importante et peut être un très bon candidat pour notre application.

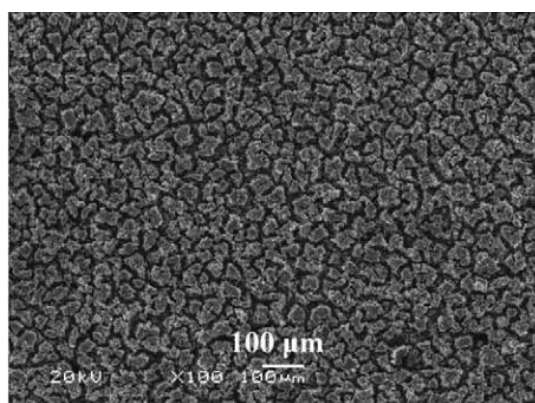


Figure 89: Micrographie MEB d'un alliage d'aluminium traité par bain de soude, concentrée à 4w% pendant 2h [152].

B. Mesure des propriétés optothermiques obtenues après attaque chimique après l'attaque HCl/HF

Dans ce travail, nous avons testé divers paramètres gouvernant l'attaque chimique : le temps d'immersion, la concentration et le rôle du mélange. Toutefois, après cette étude, seul le temps d'immersion a révélé influencer les propriétés optiques. L'influence des autres paramètres ne sera donc pas discutée. Le temps d'immersion a varié entre 5s, 10s et 15s. Les résultats sont quantifiés en termes d'absorbance solaire et d'émissivité thermique. La Figure 90 présente les spectres de réflectivité obtenus après immersion pendant 5 à 15s. L'effet d'un tel traitement sur l'aluminium permet d'abaisser la réflectance de l'aluminium de 30% sur le domaine spectral en deçà de $3\mu\text{m}$, ayant pour conséquence d'augmenter l'absorbance de 16 à 47%. Toutefois, l'émissivité a augmenté de 1,5% à environ 14%. Ces dernières valeurs d'émissivité sont bien sûr rédhibitoires par rapport aux objectifs visés. De manière générale, on constate que la gravure ne produit pas une bonne sélectivité.

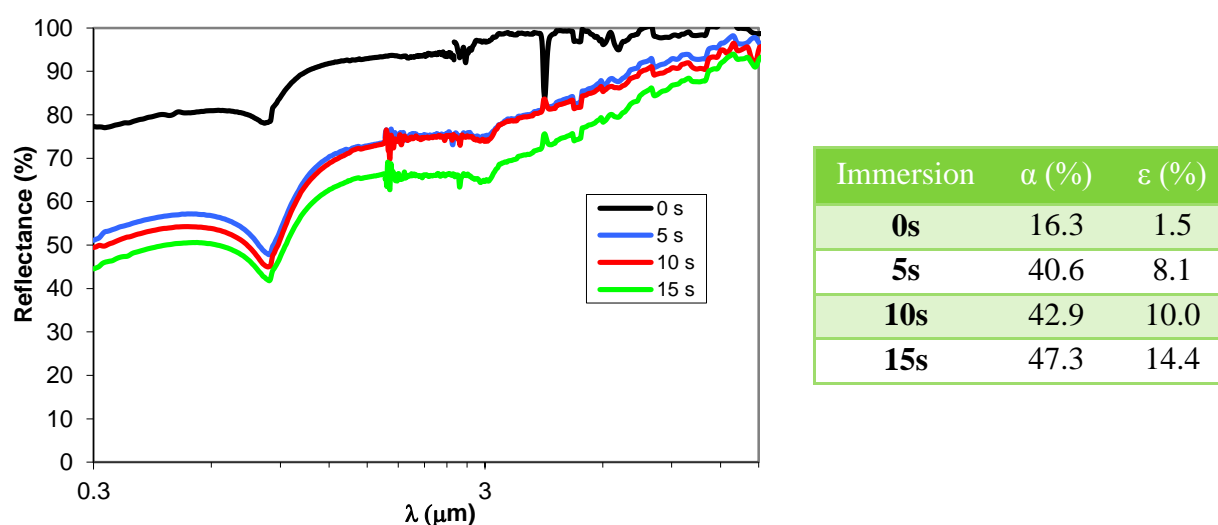


Figure 90: Spectres de réflectance de substrats d'aluminium ayant subi une immersion de 5s, 10s et 15s dans un agent de gravure de type Beck, comparés avec celui d'un aluminium de référence. Les absorbances solaires et les émissivités thermiques correspondantes sont indiquées dans le tableau.

Afin de comprendre l'origine des hautes valeurs d'émissivité, une caractérisation de l'état surface a été menée, en observant notamment l'aspect des corrugations (crevasses) par microscopie électronique (Figure 91a-c) ainsi que la rugosité macroscopique par interférométrie optique (Figure 91d-f). Les structures obtenues sont très proches de celles reportées dans la littérature [150], tout en étant plus accentuées. L'espacement moyen des crevasses obtenues peut être estimé à environ $10\mu\text{m}$. La profondeur des crevasses peut être estimée à environ $15\mu\text{m}$, d'après la mesure par interférométrie. L'influence des

caractéristiques géométriques de la corrugation sur la réflectance peut expliquer l'abaissement de la courbe sur tout le spectre. En effet, l'impact de structures sur la réflectance est de piéger tout le rayonnement dont la longueur d'onde est inférieure ou égale à la taille caractéristique des corrugations. Il est donc logique de constater un impact jusqu'à 15 μm . La taille des corrugations est donc le paramètre principal à optimiser afin d'obtenir la sélectivité visée.

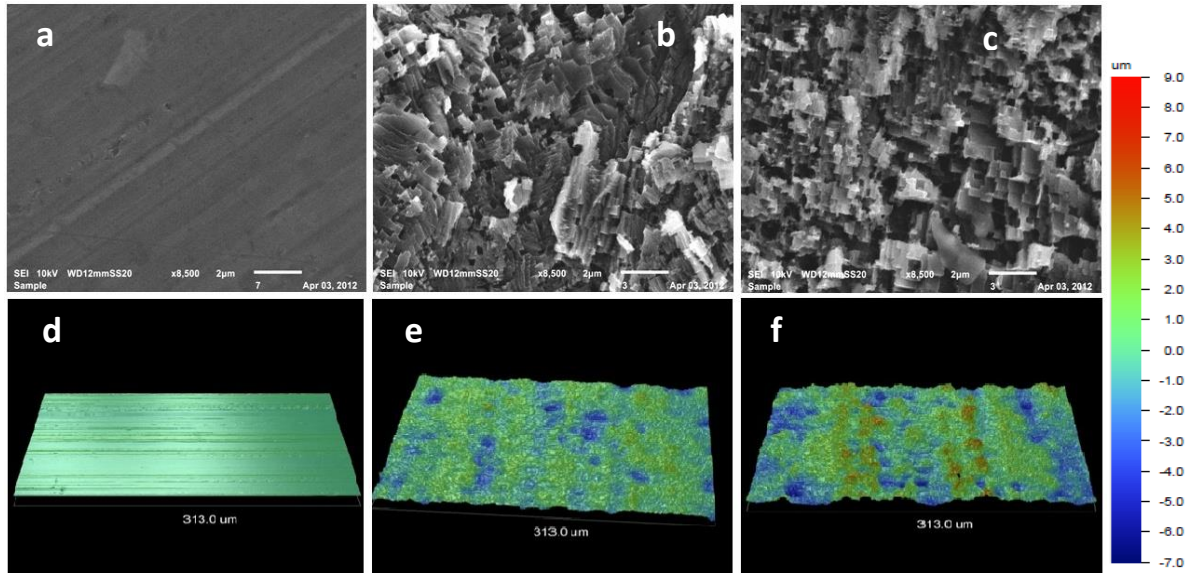


Figure 91: Observations MEB de l'état de surface de l'aluminium a. avant et après traitement par immersion dans une solution d'acide fort, HCl+HF, pendant b. 5 et c. 10s (échelle 2 μm). Ces états de surface sont complétés par la rugosité macroscopique obtenue par interférométrie optique (d-f).

Comme ces échantillons texturés étaient à notre disposition, l'absorbeur tandem composé de deux couches a été déposé sur ces surfaces. Cette étude a permis d'estimer l'impact de l'ajout de l'absorbeur tandem sur les propriétés optiques, mais également d'observer la surface obtenue après dépôt, du point de vue de la conformité notamment.

Sur la Figure 92, les spectres de réflectance des surfaces traitées par une solution d'acides forts et revêtues de l'absorbeur tandem bicouche $\text{NiCrO}_x/\text{SnO}_x$ sont comparés au spectre de réflectance d'un absorbeur tandem bicouche sur substrat d'aluminium non texturé. Il est clairement visible que l'effet de la structure est présent sur tout le domaine spectral étudié. Dans l'UV-visible, la réflectance est abaissée par rapport à la référence, tout particulièrement entre 0,3 et 0,7 μm . La réflectance est quasi nulle de 0,3 μm à 2 μm . En découle une absorbance solaire d'environ 94%, soit une augmentation de 3% par rapport à la référence. Néanmoins, l'émissivité, déjà élevée après le traitement du substrat seul, est encore augmentée avec l'ajout du tandem, atteignant jusqu'à 25% dans le pire cas. Le traitement ne permet toujours pas d'atteindre les critères de l'application visée. Toutefois, il est remarquable de constater l'amélioration de l'absorbance solaire. Il permet également de

prouver qu'une texture aléatoire permet bien de piéger le rayonnement incident, dans la mesure où sa longueur d'onde est toujours inférieure à la taille moyenne du motif de la texturation. Dans la suite du travail, nous devons donc trouver une méthode de texturation de surface dont le motif ne dépasse pas une taille d'environ 1-2 μm , ce qui correspond à la longueur d'onde de seuil (décrite au chapitre précédent). La texturation par voie chimique n'offre pas assez de flexibilité au niveau des paramètres pour obtenir une telle texture.

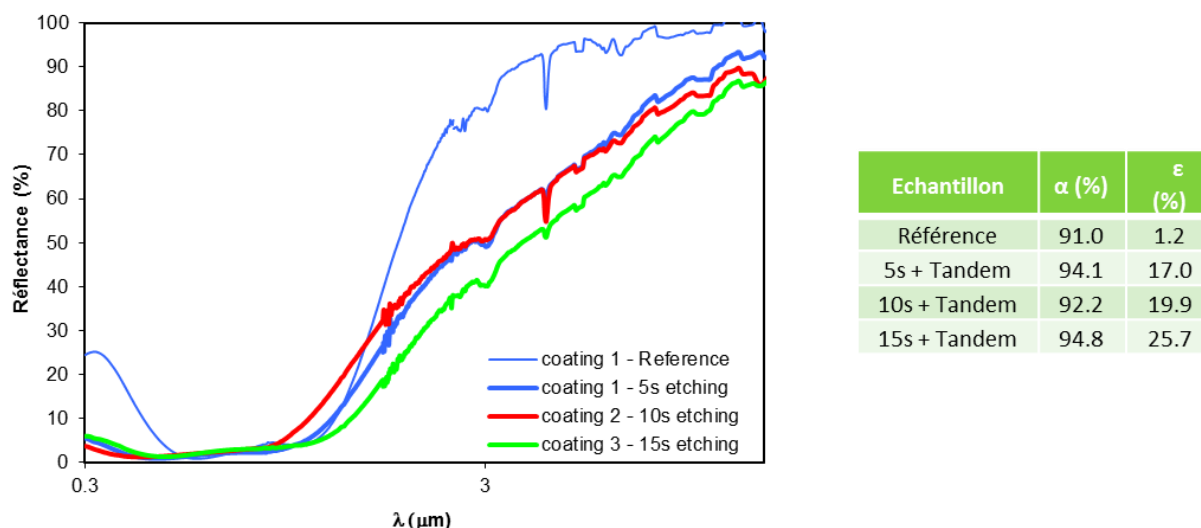


Figure 92: Spectres de réflectance des échantillons immergés pendant 5 à 15s revêtus de l'absorbeur tandem, $\text{NiCrO}_x/\text{SnO}_x$, ainsi que leurs performances optothermiques respectives (tableau).

III. Texturation par laser

A. Méthodologie employée

Après l'étude de la texturation par voie chimique, la taille du motif a été identifiée comme critique. Une collaboration avec Multitel¹² a permis d'identifier une technique novatrice permettant d'obtenir de très petites structures à la surface des métaux : la technique LIPSS (*Laser Induced Periodic Surface Structuring*) [96,98,100,153–155]. Pour réaliser une surface adaptée à l'application visée, ce qui requiert ici de limiter la taille du motif à 1 à 2 μm , une étude a été réalisée par étapes. Le laser utilisé est un laser argon femtoseconde, d'une longueur d'onde égale à 515nm. Les autres paramètres constants de l'étude sont détaillés dans le Tableau 18.

¹² Multitel : Centre de Recherche en Télécommunications, Traitement du Signal et de l'Image situé à Mons, Belgique.

Paramètres	Valeurs
Longueur d'onde du laser	515 nm
Durée d'impulsion	<400fs
Diamètre théorique du spot	18µm

Tableau 18: Paramètres constants du laser utilisé pour la production de structures en surface d'aluminium.

Afin de déterminer les conditions correspondant à la surface idéale, une étude paramétrique a été menée sur la fluence (énergie délivrée par unité d'aire), et le facteur de recouvrement. Ce dernier correspond au pourcentage de surface doublement traitée par deux spots successifs.

Fluence (J/cm ²)	Facteur de recouvrement (%)
0,4	65
0,6	57
0,8	48
1	

Tableau 19: Fluences et facteurs de recouvrement utilisés dans l'étude paramétrique.

Une fois les conditions déterminées, la surface texturée a été revêtue de l'absorbeur tandem afin d'obtenir de meilleures performances optothermiques.

B. Texturation de l'aluminium

La détermination de la texturation idéale passe tout d'abord par le test des différents couples de paramètres (fluence, facteur de recouvrement). Les conditions testées sont présentées à la Figure 93. Chaque condition a été utilisée sur une surface de 5x5mm² (Figure 93). Les surfaces traitées ont toutes été caractérisées par MEB, afin d'évaluer la taille du motif obtenu. Une caractérisation des propriétés optiques n'a pas été possible ici à cause de la très petite taille de la surface texturée ainsi produite.



Code surfaces	Fluence (J/cm ²)	Facteur de recouvrement (%)
1	0,6	65
2	0,6	57
3	0,6	48
4	0,8	65
5	0,8	57
6	0,8	48
7	1	65
8	1	57
9	1	48
10	0,4	65
11	0,4	57
12	0,4	48

Figure 93: Tableau récapitulatif des conditions testées sur l'échantillon présenté sur la gauche.

Après comparaison des images, la meilleure condition apparaît être celle référencée 1, (fluence : 0,6 J/cm², facteur de recouvrement : 65%). Cette condition permet d'obtenir une surface dont la texture est homogène sur toute la surface traitée et dont la taille du motif est inférieure au micromètre. L'état de surface est présenté sur la Figure 94.

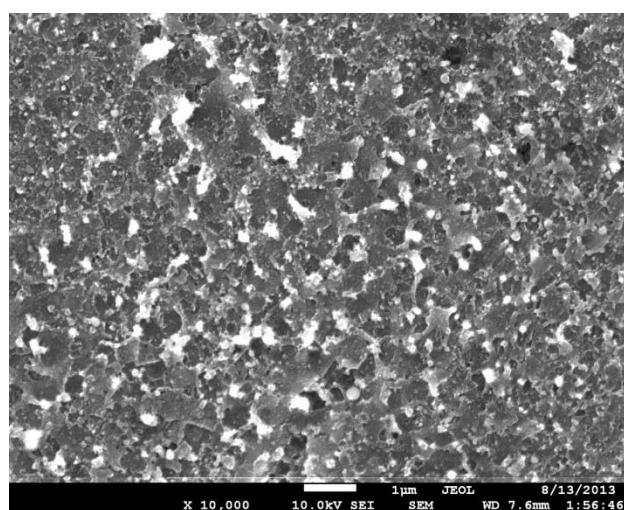


Figure 94: Observation MEB de la surface traitée avec les conditions expérimentales n°1 (fluence : 0,6 J/cm², facteur de recouvrement : 65%).

Une fois la condition choisie, le même traitement a été réalisé sur une surface plus grande en balayant le faisceau laser et la réflectance de l'échantillon a pu être mesurée. Le spectre de réflectance est présenté à la Figure 95. Une différence importante entre référence et échantillon traité peut être observée : tout le spectre est affecté par la texturation de surface. Sur le domaine spectral UV-visible, la réflectance est considérablement abaissée, jusqu'à 50%. Mais, ce qui est particulièrement remarquable, c'est la réflectance mesurée à la limite du spectre (autour de 2300 nm): celle-ci est quasiment égale celle de l'aluminium de référence.

Ce résultat offre les conditions parfaites pour préserver la haute réflectance infrarouge, caractéristique de l'aluminium. Les performances optothermiques mesurées sur cet échantillon sont 43,7% pour l'absorbance solaire et 4,8% pour l'émissivité thermique ; des performances relativement bonnes, surtout pour l'émissivité qui est préservée et adaptée pour l'application. Puisque des couches transparentes dans l'infrarouge sont utilisées dans l'absorbeur tandem, de très bonnes performances peuvent être attendues après revêtement par l'absorbeur tandem.

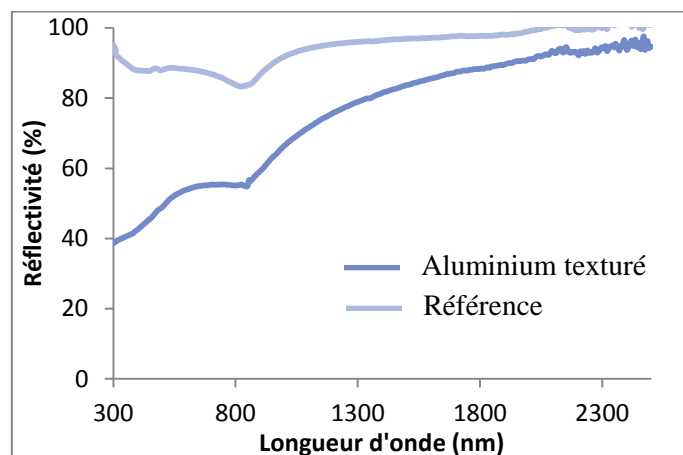
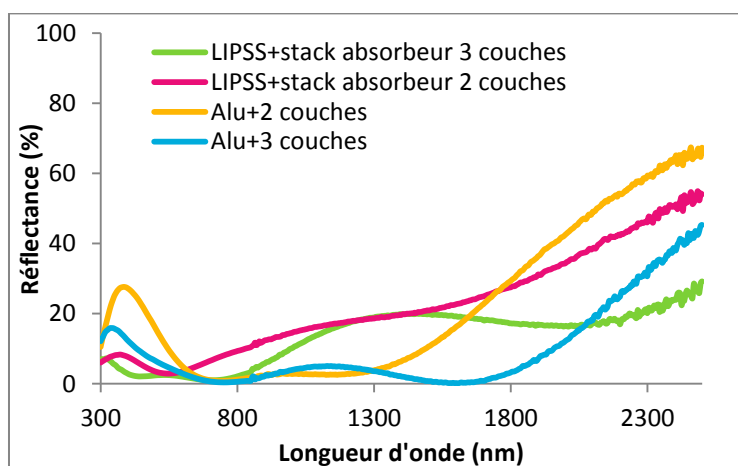


Figure 95: Spectres de réflectance d'un aluminium de référence laminé et d'un aluminium texturé selon la condition expérimentale n°1 (fluence : $0,6 \text{ J/cm}^2$, facteur de recouvrement : 65%).

L'absorbeur tandem a ensuite été déposé sur la surface ainsi texturée. Le système bicouche et le système tri-couche (cf. chapitres précédents) ont été déposés et la réflectance a été mesurée (Figure 96).



α	2 couches	3 couches
Alu ref	90.3%	95.4%
LIPSS	89.2%	93.4%

Figure 96: Spectres de réflectance d'absorbeurs solaires bicouche et tri-couche déposés sur l'aluminium texturé (par LIPSS) et comparé aux références (couches identiques) déposées sur aluminium classique. Les valeurs d'absorbances solaires sont indiquées dans le tableau.

De façon surprenante, les performances obtenues ne sont pas au rendez-vous. Alors que les références présentent des performances optothermiques similaires à celles obtenues précédemment, les performances des systèmes sur aluminium texturé sont moindres. En effet, les réflectances mesurées sur aluminium texturé sont très différentes de celles mesurées sur le substrat de référence, les réflectances de ce dernier traduisent pourtant des conditions expérimentales de dépôt bien contrôlée.

Deux hypothèses pourraient éclaircir l'origine de cette différence de comportement. D'une part, le traitement laser effectué sur l'aluminium consiste en un apport très important d'énergie sur une surface très petite, de l'ordre de quelques microns carrés, afin de fondre localement le métal. L'aluminium ayant une très forte affinité pour l'oxygène et étant donné que le traitement a été réalisé sous air, il est fort probable que l'aluminium se soit oxydé en profondeur. Une vérification par XPS aurait pu révéler cette information. Si l'origine de ce problème était vérifiée, il serait possible de réaliser le traitement laser sous atmosphère contrôlée, non réactive, telle que sous argon. D'autre part, la diminution des performances pourrait provenir d'une non-conformité du revêtement sur la structure. Toutefois, cette hypothèse semble moins probable car la taille des rugosités est très supérieure à l'épaisseur des couches déposées. Cependant un effet d'ombrage pourrait tout de même exister et provoquer une perte de performances.

Chapitre 8

Conclusion

La clé de voûte du choix des matériaux pour un absorbeur solaire réside dans leur capacité à présenter des performances optothermiques correspondant au critère du marché des absorbeurs solaires sélectifs, soit au minimum 95% d'absorbance solaire et au maximum 5% d'émissivité thermique.

Après avoir débuté avec l'optimisation fine des conditions de dépôt d'un matériau très sensible, le nanocomposite NiCrO_x [124], cette partie de la thèse a permis la compréhension, en fonction des différents paramètres de dépôt, du comportement optique de couches absorbantes NiCrO_x , soit déposées seules sur un substrat d'aluminium commercial soit incorporées dans un empilement absorbeur de type tandem, i.e. avec couche antireflet au-dessus. En effet, une fois la stœchiométrie idéale déterminée pour l'utilisation dans le tandem absorbeur, les performances obtenues sont de l'ordre de 91% d'absorbance solaire et 2% d'émissivité thermique.

	NiCrO_x	SnO_x
Puissance sur la cible (W.cm^{-2})	4,4	1,8
Débit d'argon (sccm)	50	30
Débit d'oxygène (sccm)	0,7	50
Pression (mbar)	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$
Epaisseur (nm)	70	70

Ces performances bien que résultant d'une optimisation fine, restent en deçà de l'objectif fixé. Naturellement, l'utilisation de couches NiCrO_x dans un empilement à plus de deux couches a été réalisée dans la partie suivante de la thèse.

Grâce à une optimisation itérative, des systèmes d'absorbeur solaire à trois et quatre couches ont pu être réalisés dont les performances records ont été améliorées, jusqu'à atteindre $\alpha=96,1\%$ et $\epsilon=2,2\%$ [156]. Ces performances ont permis de mettre en évidence la potentialité de l'empilement de couches formant un gradient d'indice. L'empilement n'a pas l'obligation de ne comporter que des couches nano-composites, mais peut également bénéficier de l'apport de couches anti-réfléchissantes. C'est la combinaison de ces deux aspects qui permet d'obtenir les meilleurs résultats. Un test de durabilité du meilleur empilement indique qu'il est capable de garantir des performances acceptables durant 25 ans d'utilisation, malgré de fortes modifications dans sa composition et son intégrité.

La thèse s'est ensuite focalisée sur la couche de NiCrO_x . Des analyses chimiques et structurales ont permis de suggérer l'existence d'une hétérogénéité de composition de la couche ainsi qu'une taille de nanoparticules nanométrique. Pour scruter plus en profondeur la structure de la couche NiCrO_x , l'utilisation de la microscopie électronique à haute résolution a été nécessaire et a permis d'aboutir à la première image haute résolution de ce cermet obtenu par pulvérisation cathodique. Au final, le cermet est composé d'une phase métallique de nickel pur, incluse dans une phase céramique d'oxyde de chrome majoritairement. Par ailleurs, une phase cristallisée d'oxyde de nickel existe également dans la couche. Chacun de ces matériaux joue un rôle dans l'absorption du rayonnement solaire et sa conversion en chaleur, but ultime pour les applications telles que les panneaux solaires thermiques servant au chauffage de l'eau domestique [156].

Différentes échelles de ce matériau ont été mises en évidence. Leur synergie permet d'obtenir les performances optothermiques remarquables du cermet Ni-NiCrO_x . La microstructure colonnaire de la couche NiCrO_x contient les nanoparticules métalliques de nickel à partir desquelles la couche obtient ses propriétés optiques macroscopiques remarquables. Ce matériau multi-échelle tire profit de toutes ses composantes permettant d'atteindre les performances d'absorbeurs solaires citées précédemment.

Dès lors qu'il s'agit de coupler deux approches, à savoir la texturation du substrat et l'empilement de couches, la simulation peut aider à limiter le champ des possibles. Dans cette thèse, la simulation a servi à déterminer une structure optimisée de type gaufre qui exploite le couplage absorbeur tandem et substrat texturé. Afin d'effectuer le calcul de performances théoriques, les indices optiques des couches entrant dans la composition de l'empilement ont été déterminés par ellipsométrie spectrale, entre le domaine ultraviolet et celui de l'infrarouge. L'optimisation de la structure en gaufre a été réalisée par algorithme génétique afin d'épargner un temps de calcul considérable, la sélection naturelle guide vers la solution optimale beaucoup plus directement. Effectivement, la solution obtenue améliore considérablement les performances de l'empilement bicouche sur substrat plan, pour atteindre 97,3% d'absorbance solaire et 4,8% d'émissivité thermique [157,158]. Fort de ces très bons résultats théoriques, la texturation a été tentée par plusieurs voies. Tous les résultats semblent prometteurs tant que l'échelle de texturation est bien maîtrisée, la difficulté étant de limiter la taille des texturations à la longueur d'onde critique, de l'ordre de 2 microns dans le cas présent. Une perspective à ce travail serait de déterminer une technique de texturation à grande échelle permettant de contrôler la taille de la structure et d'y apposer de manière

conforme la bicouche tandem. Ceci y ouvrirait une perspective industrielle aux résultats rapportés dans cette thèse.

Bibliographie

- [1] <http://www.cea.fr/jeunes/themes/les-energies-renouvelables/l-essentiel-sur-l-energie-solaire>, (n.d.).
- [2] C.G. Granqvist, G.B. Smith, Green Nanotechnology, CRC Press, Broken Sound Parkway, USA, 2011.
- [3] <http://www.energieplus-lesite.be/index.php?id=16734>, (n.d.).
- [4] F. Giovannetti, S. Föste, N. Ehrmann, G. Rockendorf, High transmittance, low emissivity glass covers for flat plate collectors: Applications and performance, in: Energy Procedia - SHC 2012, 2012: pp. 106–115. doi:10.1016/j.solener.2013.10.006.
- [5] C.G. Granqvist, G.A. Niklasson, Surfaces for Selective Absorption of Solar Energy: An Annotated Bibliography 1955-81, J. Mater. Sci. 18 (1983) 3475–3534.
- [6] S. Kalogirou, Y. Tripanagnostopoulos, M. Souliotis, Performance of solar systems employing collectors with colored absorber, Energy Build. 37 (2005) 824–835.
- [7] R.A. Buhrman, Advances in Solar Energy vol.3, 1986.
- [8] E. Wäckelgård, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Solar Energy: The State of the Art, chap 3: Selectively solar-absorbing coatings, 2001.
- [9] N. Ohta, A. Robertson, Colorimetry, John Wiley, New York, USA, 2005.
- [10] A. International, ASTM G173 - 03(2012) - Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface, (2012).
- [11] S. Kodigala, CIGS based thin films solar cells, Elsevier A, 2010.
- [12] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, Fundamentals of Physics, John Wiley, New York, USA, 2007.
- [13] H.G. Tompkins, W.A. MacGahan, Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide, Wiley & So, 1999.
- [14] Charles Kittel, Physique de l'état solide, Dunod, Paris, 1998.
- [15] O. Stenzel, The Physics of thin film optical spectra: An introduction, Springer, Heidelberg, 2005.
- [16] A. Priou, Matériaux en électromagnétisme - Modélisation des matériaux composites, Tech. L'ingénieur. AF 3371 (n.d.) 1–19.
- [17] T.C. Choy, Effective medium theory, Oxford uni, New York, 1999.
- [18] S. Datta, D. Chakravorty, Optical properties of oxide glasses containing nickel microgranules, J. Mater. Sci. Lett. 2 (1983) 329–331.

- [19] J.C.M. Garnett, Colours in Metal Glasses and in Metallic Films, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 203 (1904) 385–420.
- [20] D.A.G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen, *Ann. Phys.* (1935).
- [21] C.M. Lampert, Coatings for enhanced photothermal energy collection, part. 1: Selective absorbers, *Sol. Energy Mater.* 1 (1979) 319–341.
- [22] C.E. Kennedy, Review of Mid- to High- Temperature Solar Selective Absorber Materials Review of Mid- to High- Temperature Solar Selective Absorber Materials, *Tech. Rep. Natl. Renew. Energy Lab.* (2002).
- [23] W. Bogaerts, C. Lampert, Materials for photothermal solar energy conversion, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 2847–2875.
- [24] H. Sai, Y. Kanamori, K. Hane, H. Yugami, Numerical study of spectral properties of tungsten one-dimensional surface-relief gratings for spectrally selective devices, (2005) 1805–1813.
- [25] D.K. Manh, R. Coelho, Détection des radiations infrarouges par variation de la réflectivité des semiconducteurs, *Rev. Phys. Appliquée.* (1967) 45–51.
- [26] Å. Andersson, O. Hunderi, C.G. Granqvist, Nickel pigmented anodic aluminum oxide for selective absorption of solar energy, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 754.
- [27] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, G. Vignesh, K.S. Rajam, A. Biswas, Optical properties and thermal stability of pulsed-sputter-deposited $\text{Al}_x\text{O}_y/\text{Al}/\text{Al}_x\text{O}_y$ multilayer absorber coatings, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009) 315–323.
- [28] J.J. Cuomo, J.F. Ziegler, J.M. Woodall, A new concept for solar energy thermal conversion, *Appl. Phys. Lett.* 26 (1975) 557.
- [29] M. Shimizu, K. Takeuchi, H. Sai, F. Iguchi, N. Sata, H. Yugami, High-temperature solar selective absorber material using surface microcavity structures, in: *Proc. ASME - Int. Conf. Energy Sustain.*, 2011.
- [30] E.E. Chain, K. Seshan, B.O. Seraphin, Optical and structural properties of black molybdenum photothermal converter layers deposited by the pyrolysis of $\text{Mo}(\text{CO})_6$, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 1356.
- [31] M. Nejati, Cermet based solar selective absorbers ; further selectivity improvement and developing new fabrication technique, *Universität des Saarlandes*, 2008.
- [32] D.P. Grimmer, K.C. Herr, W.J. McCreary, Possible selective solar photothermal absorber: Ni dendrites formed on Al surfaces by the CVD of $\text{Ni}(\text{CO})_4$, *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (1978) 59–64.
- [33] L.R. Gilbert, R. Messier, R. Roy, Black germanium solar selective absorber surfaces, *Thin Solid Films.* 54 (1978) 149–157.

- [34] C.E. Kennedy, Progress to develop an advanced solar-selective coating, in: Bienn. CSP SolarPACES Symp., 2008.
- [35] T. Bostrom, E. Wackelgard, G. Westin, Solution-chemical derived nickel-alumina coatings for thermal solar absorbers, *Sol. Energy*. 74 (2003) 497–503.
- [36] D. Katzen, E. Levy, Y. Mastai, Thin films of silica – carbon nanocomposites for selective solar absorbers, *Appl. Surf. Sci.* 248 (2005) 514–517.
- [37] R. Bayón, G. San Vicente, C. Maffiotte, Á. Morales, Preparation of selective absorbers based on CuMn spinels by dip-coating method, *Renew. Energy*. 33 (2008) 348–353.
- [38] A. Antonaia, A. Castaldo, M.L. Addonizio, S. Esposito, Stability of W-Al₂O₃ cermet based solar coating for receiver tube operating at high temperature, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 94 (2010) 1604–1611.
- [39] S. Esposito, A. Antonaia, M.L. Addonizio, S. Aprea, Fabrication and optimisation of highly efficient cermet-based spectrally selective coatings for high operating temperature - Mo/SiO₂, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 6000–6006.
- [40] M. Farooq, A.A. Green, M.G. Hutchins, High performance sputtered Ni : SiO₂ composite solar absorber surfaces, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 54 (1998) 67–73.
- [41] T. Boström, G. Westin, E. Wäckelgård, Optimization of a solution-chemically derived solar absorbing spectrally selective surface, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 91 (2007) 38–43.
- [42] S. Su, F. Kadirgan, H.M. So, A.J. Wetherilt, I.E. Tu, Spectroscopic characterization of Al₂O₃ -Ni selective absorbers for solar collectors, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 52 (1998) 55–60.
- [43] a Wazwaz, J. Salmi, H. Hallak, R. Bes, Solar thermal performance of a nickel-pigmented aluminium oxide selective absorber, *Renew. Energy*. 27 (2002) 277–292.
- [44] R.-C. Juang, Y.-C. Yeh, B.-H. Chang, W.-C. Chen, T.-W. Chung, Preparation of solar selective absorbing coatings by magnetron sputtering from a single stainless steel target, *Thin Solid Films*. 518 (2010) 5501–5504.
- [45] V. Teixeira, E. Sousa, M.F. Costa, C. Nunes, L. Rosa, M.J. Carvalho, Spectrally selective composite coatings of Cr-Cr₂O₃ and Mo-Al₂O₃ for solar energy applications, *Thin Solid Films*. 392 (2001) 320–326.
- [46] Q. Zhang, Stainless-steel — AlN cermet selective surfaces deposited by direct current magnetron sputtering technology, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 52 (2006) 95–106.
- [47] Q. Zhang, High performance W–AlN cermet solar coatings designed by modelling calculations and deposited by DC magnetron sputtering, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 81 (2004) 25–37.

- [48] S. Zhao, E. Wäckelgard, The optical properties of sputtered composite of Al–AlN, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 1861–1874.
- [49] S. Zhao, E. Wäckelgård, Optimization of solar absorbing three-layer coatings, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 243–261.
- [50] S. Zhao, E. Avendano, K. Gelin, J. Lu, E. Wackelgard, Optimization of an industrial DC magnetron sputtering process for graded composition solar thermal absorbing layer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 308–328.
- [51] A. Billard, F. Perry, Pulvérisation cathodique magnétron, *Tech. L'ingénieur.* M1654 (2005).
- [52] J.-J. Bessot, Dépôts par pulvérisation cathodique, *Tech. L'ingénieur.* M1657 (1985).
- [53] J. Musil, J. Vlcek, P. Baroch, Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing, in: *Mater. Surf. Process. by Direct Energy Tech.*, 2006: pp. 67–110.
- [54] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering : a review of recent developments and applications, *Vacuum.* 56 (2000) 159–172.
- [55] S. Berg, T. Nyberg, Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes, *Thin Solid Films.* 476 (2005) 215–230.
- [56] D. Horwat, Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de films minces dédiés au développement d ' un dispositif électrochrome “ tout céramique ” à électrolyte NASICON, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [57] S. Konstantinidis, Cours M2: Interaction plasma/matière - Chapitre 4: Les décharges DC et RF, 2012.
- [58] S. Mahieu, P. Ghehiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, *Thin Solid Films.* 515 (2006) 1229–1249.
- [59] J.A. Thornton, Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (1974) 666–670.
- [60] M. Rommelfangen, Elaboration électrochimique et caractérisation ellispométrique de matric d'alumine. Application à l'électroformage de nanofils de Bi₂Te₃, Université de Metz, 2000.
- [61] A. Pernot-Gehin, Etude des procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisé, 2007.
- [62] J. Salmi, J.-P. Bonino, R.S. Bes, Nickel pigmented anodized aluminium as solar selective absorbers, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 1347–1351.

- [63] K.T. Roro, N. Tile, A. Forbes, Preparation and characterization of carbon/nickel oxide nanocomposite coatings for solar absorber applications, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 7174–7180.
- [64] T. Boström, *Solution-Chemically Derived Spectrally Selective Solar Absorbers With System Perspectives on Solar Heating*, Uppsala University, 2006.
- [65] T.K. Bostrom, Anti-reflection coatings for solution-chemically derived nickel — alumina solar absorbers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 84 (2004) 183–191.
- [66] T. Bostrom, E. Wackelgard, G. Westin, Durability tests of solution-chemically derived spectrally selective absorbers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 89 (2005) 197–207.
- [67] M. Joly, Y. Antonetti, M. Python, M. Gonzalez, T. Gascou, J.-L. Scartezzini, et al., Novel black selective coating for tubular solar absorbers based on a sol–gel method, *Sol. Energy.* 94 (2013) 233–239.
- [68] R. Bayon, G. San Vicente, A. Morales, Durability tests and up-scaling of selective absorbers based on copper – manganese oxide deposited by dip-coating, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94 (2010) 998–1004.
- [69] C.M. Lampert, J. Washburn, Microstructure of a black chrome solar selective absorber, *Sol. Energy Mater.* 1 (1979) 81–92.
- [70] S. Kodama, M. Horiuchi, K. Kuroda, T. Kunii, Ultra-black nickel-phosphorous alloy optical absorber, in: *Instrum. Meas. Technol. Conf.*, 1989: pp. 495–497.
- [71] S.N. Kumar, L.K. Malhotra, K.L. Chopra, Low cost electroless nickel black coatings for photothermal conversion, *Sol. Energy Mater.* 3 (1980) 519–532.
- [72] T. Sathiaraj, R. Thangaraj, H. Al Sharbaty, M. Bhatnagar, O.P. Agnihotri, Ni-Al₂O₃ selective cermet coatings for photothermal conversion up to 500°C, *Thin Solid Films.* 190 (1989) 241–254.
- [73] S. Zhao, C.-G. Ribbing, E. Wäckelgård, New method to optimize a solar absorber graded film profile, *Sol. Energy.* 78 (2005) 125–130.
- [74] C.M. Lampert, International Development and Advances in Solar Selective Absorbers, in: *Opt. Mater. Technol. Energy Effic. Sol. Energy Convers. XV*, 1997: pp. 134–145.
- [75] D.R. McKenzie, Gold, silver, chromium, and copper cermet selective surfaces for evacuated solar collectors, *Appl. Phys. Lett.* 34 (1979) 25.
- [76] M. Mast, K. Gindele, M. Köhl, Ni/MgF₂ cermet films as selective solar absorbers, *Thin Solid Films.* 126 (1985) 37–42.
- [77] M. Lanxner, Z. Elgat, Solar Selective absorber coating for high service temperatures, produced by plasma sputtering, in: *Opt. Mater. Technol. Energy Effic. Sol. Energy Convers. IX*, 1990: p. 240.

- [78] K. Gelin, Preparation and Characterization of Sputter Deposited Spectrally Selective Solar Absorbers, Uppsala University, 2004.
- [79] J.C.C. Fan, Sputtered films for wavelength-selective applications, *Thin Solid Films*. 80 (1981) 125–136.
- [80] O.T. Inal, A. Scherer, Review Optimization and microstructural analysis of electrochemically deposited selective solar absorber coatings, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 729–736.
- [81] J. Eitle, P. Oelhafen, M.P. Lazarov, R. Sizmann, Chemical composition of TiN_xO_y solar selective absorbers, in: *Opt. Mater. Technol. Energy Effic. Sol. Energy Convers. XI Sel. Mater. Conc. Reflectors, Transparent Insul. Superwindows*, 1992.
- [82] J.H. Schön, G. Binder, E. Bucher, Performance and stability of some new high-temperature selective absorber systems based on metal/dielectric multilayers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 33 (1994) 403–416.
- [83] S. Craig, G.L. Harding, Composition, optical properties and degradation modes of $\text{Cu}/(\text{graded metal-carbon})$ solar selective surfaces, *Thin Solid Films*. 101 (1983) 97–113.
- [84] A. Bittar, D. Cochrane, S. Caughley, I. Vickeridge, Study of TiO_xN_y thin film selective surfaces produced by ion assisted deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 15 (1997) 223–229.
- [85] M. Farooq, M.G. Hutchins, A novel design in composites of various materials for solar selective coatings - $\text{Ni/V} - \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 71 (2002) 523–535.
- [86] N. Selvakumar, H.C. Barshilia, Solar Energy Materials & Solar Cells Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 98 (2012) 1–23.
- [87] <http://alanod-solar.com/opencms/opencms/Absorption/Produkte.html>, (n.d.).
- [88] <http://www.innosolar.cn/products.asp?id=501>, (n.d.).
- [89] http://www.almecosolar.com/en/products/solar_absorber/tinox_energy_al, (n.d.).
- [90] <http://en.ssolar.com/>, (n.d.).
- [91] <http://plasma-macedonia.info/index.php>, (n.d.).
- [92] <https://www.viessmann.com>, (n.d.).
- [93] http://www.schott.com/uk/english/download/solar_thermal_rd319.pdf, (n.d.).
- [94] <http://www.arceo.be/en/solarceo-on-al/66/2>, (n.d.).

- [95] G.A. Niklasson, H.G. Craighead, Selective solar absorption of chemically etched aluminum – silicon films, 5488 (2012) 129–132.
- [96] A.Y. Vorobyev, C. Guo, Spectral and polarization responses of femtosecond laser-induced periodic surface structures on metals, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 043513.
- [97] G. Li, J. Li, L. Yang, X. Li, Y. Hu, J. Chu, et al., Evolution of aluminum surface irradiated by femtosecond laser pulses with different pulse overlaps, *Appl. Surf. Sci.* 276 (2013) 203–209.
- [98] A.Y. Vorobyev, C. Guo, Colorizing metals with femtosecond laser pulses, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 041914.
- [99] J. Yao, C. Zhang, H. Liu, Q. Dai, L. Wu, S. Lan, et al., Selective appearance of several laser-induced periodic surface structure patterns on a metal surface using structural colors produced by femtosecond laser pulses, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 7625–7632.
- [100] A.Y. Vorobyev, C. Guo, Metallic Light Absorbers Produced by Femtosecond Laser Pulses, *Adv. Mech. Eng.* 2010 (2010) 1–4.
- [101] A. Lasagni, C. Holzapfel, T. Weirich, F. Mu, Laser interference metallurgy : A new method for periodic surface microstructure design on multilayered metallic thin films, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 8070–8074.
- [102] A. Lasagni, C. Daniel, F. Mu, Laser interference metallurgy — periodic surface patterning and formation of intermetallics, *Intermetallics*. 13 (2005) 437–442.
- [103] B.A. Lasagni, M. Nejati, R. Clasen, F. Mücklich, Periodical Surface Structuring of Metals by Laser Interference Methode of Textured Solar Selective Absorbers, *Adv. Eng. Mater.* (2006) 580–584.
- [104] S. Pellicori, Thin Film Microelectronic Components on Semiconductors, *Coat. Mater. News.* 9 (1999) 1–6.
- [105] M.F. Morks, C.C. Berndt, Corrosion and oxidation properties of NiCr coatings sprayed in presence of gas shroud system, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 4322–4327.
- [106] K.P. Gibbons, L.C. Lau, F.E. Woodard, Metal on plastic films with adhesion-promoting layer, US5589280 A, 1996.
- [107] J. Szczyrbowski, A. Dietrich, K. Hartig, Method for the production of coated glass with a high transmissivity in the visible spectral range and with a high reflectivity for thermal radiation, US5201926 A, 1993.
- [108] L. Ottaviano, A. Pennisi, F. Simone, Electrochromic nickel oxide films made by reactive r.f. sputtering from different targets, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 1335–1339.
- [109] C.G. Granqvist, Oxide electrochromics : An introduction to devices and materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 99 (2012) 1–13. doi:10.1016/j.solmat.2011.08.021.

- [110] C.G. Granqvist, Solar Energy Materials & Solar Cells Preparation of thin films and nanostructured coatings for clean tech applications : A primer, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 99 (2012) 166–175.
- [111] A. Azens, C.G. Granqvist, Electrochromism of sputter deposited Ni–Cr oxide films, J. Appl. Phys. 84 (1998) 6454.
- [112] S. Zhao, Spectrally Selective Solar Absorbing Coatings Prepared by dc Magnetron Sputtering, Uppsala University, 2007.
- [113] P. Nilsson, Determination of Optical Constants from Intensity Measurements at Normal Incidence, Appl. Opt. 7 (1968) 435–442.
- [114] T.C. Paulick, Inversion of normal-incidence (R,T) measurements to obtain $n+ik$ for thin films, Appl. Opt. 25 (1986) 562–564.
- [115] <http://www.riotintoalcan.com/FRA/ourproducts/1554.asp>, (n.d.).
- [116] A.D. Rakić, Algorithm for the determination of intrinsic optical constants of metal films: application to aluminum, Appl. Opt. 34 (1995) 4755–4767.
- [117] http://luxpop.com/RefractiveIndexList_v2.html, (n.d.).
- [118] A. Karpinski, A. Ferrec, L. Cattin, M.A. Djouadi, L. Brohan, P. Jouan, Deposition of nickel oxide by direct current reactive sputtering Effect of oxygen partial pressure, Thin Solid Films. 520 (2012) 3609–3613.
- [119] A. Rizk, S.K. Habib, Glow discharge characteristics when magnetron sputtering atmospheres copper in different plasma operated at low input power, Vacuum. 38 (1988) 93–95.
- [120] K. Sarakinos, D. Music, S. Mráz, M. Baben, K. Jiang, F. Nahif, et al., On the phase formation of sputtered hafnium oxide and oxynitride films, J. Appl. Phys. 108 (2010) 1–8.
- [121] D. Depla, Thin Films Growth, in: Magnetrons, React. Gaz Sputtering, Lulu PR, 2013.
- [122] D. Benzeggouta, Etude de procédés de dépôts de films minces par décharge magnétron fortement ionisée, Université Paris-Sud, 2005.
- [123] S. Zhao, C.-G. Ribbing, E. Wäckelgård, Optical constants of sputtered Ni/NiO solar absorber film depth-profiled characterization, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 84 (2004) 193–203.
- [124] L. Gaouyat, O. Deparis, F. Mirabella, Critical tuning of magnetron sputtering process parameters for optimized solar selective absorption of NiCrOx cermet coatings on aluminium substrate, Appl. Surf. Sci. (2013).
- [125] <http://www.lenntech.fr/francais/data-perio/point-de-fusion.htm>, (n.d.).

- [126] A. Herman, Etat de l'art sur le piégeage de la lumière dans des systèmes de couches minces au moyen de structures photoniques, 2011.
- [127] A. Daniel, B. Bastogne, C. Kempeneers, P. Lambotte, C. Archambeau, PACVD basse pression, 2010.
- [128] A. Galtayries, J. Grimblot, Formation and electronic properties of oxide and sulphide films of Co, Ni and Mo studied by XPS, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 98-99 (1999) 267–275.
- [129] B. Carlsson, M. Kohl, M. Heck, S. Brunold, U. Frei, Advanced procedure for the assessment of the lifetime of solar absorber coatings, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 84 (2004) 275–289.
- [130] B. Carlsson, U. Frei, M. Kohl, K. Möller, Accelerated life testing of solar energy materials—case study of some selective solar absorber coating materials for DHW systems, 1994.
- [131] S. Zhao, X. Song, C. Wei, L. Zhang, X. Liu, J. Zhang, Effects of WC particle size on densification and properties of spark plasma sintered WC – Co cermet, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 27 (2009) 1014–1018.
- [132] J. Musil, J. Vlček, Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties, *Surf. Coatings Technol.* 142-144 (2001) 557–566.
- [133] J. Musil, Hard nanocomposite films prepared by reactive magnetron sputtering, in: *Nanostructured Thin Film. Nanodispersion Strengthened Coatings*, 2004: pp. 43–56.
- [134] V. Maurice, S. Cadot, P. Marcus, XPS, LEED and STM study of thin oxide films formed on Cr(110), *Surf. Sci.* 458 (2000) 195–215.
- [135] D. Brandon, W.D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*, John Wiley, West Sussex, United Kingdom, 2008.
- [136] B.A. Movchan, A.V. Demchishin, Investigation of the structure and properties of thick vacuum deposited films of nickel titanium tungsten alumina and zirconium dioxide, *Fiz. Met. I Metalloved.* 28 (1969) 653–660.
- [137] J.V. Sanders, Structure of Evaporated Metal Films, in: *Chemisorpt. React. Met. Film.* Vol. 1, 1971.
- [138] J.F. Pierson, D. Horwat, Influence of the current applied to the silver target on the structure and the properties of Ag–Cu–O films deposited by reactive cosputtering, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7522–7526.
- [139] O. Deparis, J.P. Vigneron, Modeling the photonic response of biological nanostructures using the concept of stratified medium: The case of a natural three-dimensional photonic crystal, *Mater. Sci. Eng. B.* 169 (2010) 12–15.

- [140] O. Deparis, J.P. Vigneron, O. Agustsson, D. Decroupet, Optimization of photonics for corrugated thin-film solar cells, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 094505.
- [141] O. Deparis, N. Khuzayim, A. Parker, J. Vigneron, Assessment of the antireflection property of moth wings by three-dimensional transfer-matrix optical simulations, *Phys. Rev. E* 79 (2009) 1–7.
- [142] M. Sarrazin, J.-P. Vigneron, J.-M. Vigoureux, Role of Wood anomalies in optical properties of thin metallic films with a bidimensional array of subwavelength holes, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 085415.
- [143] S. Mouchet, J.-F. Colomer, C. Vandenberg, O. Deparis, J.-P. Vigneron, Method for modeling additive color effect in photonic polycrystals with form anisotropic elements: the case of *Entimus imperialis* weevil, *Opt. Express* 21 (2013) 13228–13240.
- [144] J. Vigneron, F. Forati, D. Andr, A. Castiaux, I. Derycke, A. Dereux, Theory of electromagnetic energy transfer in three-dimensional structures, *Ultramicroscopy* 61 (1995) 21–27.
- [145] J.P. Vigneron, V. Lousse, Variation of a photonic crystal color with the Miller indices of the exposed surface, *Proc. SPIE* 6128 (2006) 1–10.
- [146] D. Mart, A. Rosete, A Multi-Objective Evolutionary Algorithm for Mining Quantitative Association Rules, in: *IEEE (Ed.), 11th Int. Conf. Intell. Syst. Des. Appl.*, 2011: pp. 1397–1402.
- [147] C.M. Fonseca, P.J. Fleming, Genetic algorithms for multiobjective optimization: formulation, discussion and generalization, in: *M. Kaufmann (Ed.), Genet. Algorithms Proceeding Fifth Int. Conf.*, San Mateo, CA, 1993.
- [148] R. Judson, Genetic Algorithms and their use in Chemistry, *Rev. Comput. Chem.* 10 (1997) 1–73.
- [149] <http://www.jawoollam.com/WVASE.html>, (n.d.).
- [150] B. Qian, Z. Shen, Fabrication of Superhydrophobic Surfaces by Dislocation-Selective Chemical Etching on Aluminum, Copper, and Zinc Substrates, (2005) 9007–9009.
- [151] O. Cakır, Chemical etching of aluminium, *J. Mater. Process. Technol.* 9 (2007) 337–340.
- [152] Z. Guo, F. Zhou, J. Hao, W. Liu, Effects of system parameters on making aluminum alloy lotus, *J. Colloid Interface Sci.* 303 (2006) 298–305.
- [153] A.Y. Vorobyev, C. Guo, Femtosecond laser-induced periodic surface structure formation on tungsten, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 063523.
- [154] T.Y. Hwang, A.Y. Vorobyev, C. Guo, Formation of solar absorber surface on nickel with femtosecond laser irradiation, *Appl. Phys. A* 108 (2012) 299–303.

- [155] A.Y. Vorobyev, C. Guo, Effects of nanostructure-covered femtosecond laser-induced periodic surface structures on optical absorptance of metals, *Appl. Phys. A.* 86 (2006) 321–324.
- [156] L. Gaouyat, Z. He, J.F. Colomer, P. Lambin, F. Mirabella, D. Schryvers, et al., Revealing the innermost nanostructure of sputtered NiCrOx solar absorber cermets, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 122 (2014) 303–308.
- [157] A. Mayer, L. Gaouyat, D. Nicolay, T. Carletti, O. Deparis, Multi-objective genetic algorithm for the optimization of a flat-plate solar thermal collector, *Opt. Express.* 22 (2014) A1641.
- [158] A. Mayer, A. Bay, L. Gaouyat, D. Nicolay, T. Carletti, O. Deparis, Genetic algorithms used for the optimization of light-emitting diodes and solar thermal collectors, in: *Proc. SPIE*, 2014: p. 918705.

Liste des tableaux

Tableau 1: Performances optiques d'absorbeurs solaires monocouches représentant l'état de l'art [31]. Sauf contre-indication, les valeurs de ε sont données à $T=100^\circ\text{C}$.	55
Tableau 2: Performances optiques d'absorbeurs solaires multi-couches représentant l'état de l'art.	56
Tableau 3: Performances d'absorbeurs solaires multi-couches commercialisés (tableau adapté et mis à jour à partir de [86]).	57
Tableau 4: Conditions d'essai pour le système S2	95
Tableau 5: Conditions d'essai pour le système S3.	96
Tableau 6: Conditions d'essai pour le système S4.	99
Tableau 7: Récapitulatif des performances optothermiques des différents empilements	100
Tableau 8: Performances initiales et finales obtenues après les tests de résistance à l'oxydation (Temp.) et de résistance à l'humidité.	111
Tableau 9: Enthalpie de formation à $T=298\text{K}$ des composés présents dans la couche NiCrO_{x1} .	124
Tableau 10: Paramètres des oscillateurs issus de l'optimisation du modèle de la réponse optique dans le domaine UV-visible-NIR du substrat d'aluminium.	138
Tableau 11: Paramètres des oscillateurs issus de l'optimisation du modèle de la réponse optique dans le domaine IR du substrat d'aluminium.	139
Tableau 12: Paramètres des oscillateurs issus de l'optimisation du modèle de la réponse optique dans le domaine UV-visible-NIR de la couche de NiCrO_{x1} .	141
Tableau 13 : Paramètres des oscillateurs issus de l'optimisation du modèle de la réponse optique dans le domaine IR de la couche de NiCrO_{x1} .	142
Tableau 14: Paramètres des oscillateurs issus de l'optimisation du modèle de la réponse optique dans le domaine IR de la couche de SnO_x .	145
Tableau 15: Paramètres des oscillateurs issus de l'optimisation du modèle du comportement optique dans le domaine UV-visible-NIR de la couche de NiCrO_{x2} .	146
Tableau 16: Paramètres des oscillateurs issus de l'optimisation du modèle du comportement optique dans le domaine IR de la couche de NiCrO_{x2} .	147
Tableau 17: Calcul de la stabilité de la solution optimale, calculée par algorithme génétique. Chaque paramètre optimal a été modifié de $\pm 5\%$, sauf les épaisseurs, t_1 et t_2 , modifiées de $\pm 5\text{nm}$ les autres paramètres étant gardés constants et égaux à leurs valeurs optimales.	156
Tableau 18: Paramètres constants du laser utilisé pour la production de structures en surface d'aluminium.	164
Tableau 19: Fluences et facteurs de recouvrement utilisés dans l'étude paramétrique.	164

Liste des figures

Figure 1: Différents types de collecteurs solaires thermiques. A. collecteur plan non-vitré, B. collecteur plan vitré, C. collecteur à tubes, D. concentrateur solaire.....	21
Figure 2: Schéma de principe thermodynamique du système collecteur solaire.....	22
Figure 3: Schéma d'un collecteur solaire en vue éclatée.....	23
Figure 4: Efficacité d'un collecteur en fonction de sa température et dépendance aux propriétés optothermiques (α , ϵ).	25
Figure 5: Irradiation du soleil, émission du corps noir théorique et irradiances réelles au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer. Les espèces à l'origine des bandes d'absorption sont indiquées dans leur zone.....	27
Figure 6: Irradiances normalisées du soleil et de corps noir, à trois températures différentes.....	28
Figure 7: Réflectance idéale d'un absorbeur solaire, visualisée avec les irradiances du soleil et des corps noirs à $T=573K$, $473K$ et $373K$	30
Figure 8: Schéma de la réflexion/transmission dans un film mince d'épaisseur d sur un substrat.	35
Figure 9: Exemples de courbes de réflectivité d'absorbeurs intrinsèques (HfC, Mo_3 dopé Mo et W) ainsi que le semi-conducteur Cu_2S	41
Figure 10: Schéma d'un empilement métal/diélectrique pour absorbeurs solaires.	42
Figure 11: Courbe de réflectance théorique d'un multicouche Ni/Al_2O_3 , illustration inspirée de [26].	42
Figure 12: Schéma de la discrimination des fronts d'onde, en fonction de leur énergie sur une surface texturée, inspiré par [23].	43
Figure 13: Représentation schématique de réflexions multiples sur une structure dendritique, obtenue par exemple par CVD [21]......	44
Figure 14: Courbes de réflectance de substrats de tungstène plan et texturé, mesurées et simulées ainsi que l'image MEB (microscopie électronique à balayage) de la structure correspondante [29].	45
Figure 15: Schéma d'une couche nano-composite.	46
Figure 16: Schéma de couches nano-composite dans deux configurations a. multi-couche b. couche gradient. .	46
Figure 17: a. Schéma de l'évolution du potentiel de la cathode V_c en fonction du débit gazeux (inspiré par [56]). b. Exemple d'hystérésis enregistrée sur une cathode de titane métallique sous atmosphère Argon + Oxygène [57].	50
Figure 18: Schéma de l'anodisation de l'aluminium.....	51
Figure 19: Schéma de quelques pores d'alumine, produits par anodisation.	52
Figure 20: Image MEB de la texture obtenue sur l'alliage W-Cu après attaque chimique par $(NH_4)_2S_2O_8$ [29]. ...	58
Figure 21: Vue de pleine face (a-d) et en coupe (e) d'une surface d'aluminium "noir", traitée par LIPSS à plusieurs grossissements [97]......	60
Figure 22: Observation MEB de la surface d'un échantillon d'acier inoxydable, traité par LIMET, un seul pulse a été appliqué [103].	61
Figure 23: Observation MEB d'une surface de tungstène structurée périodiquement par lithographie [29].	62
Figure 24: Spectres de réflectance obtenus avec une tricouche $NiCrO_{x1}/NiCrO_{x2}/SnO_x$ et une bicouche gradient- $NiCrO_x/SnO_x$, d'après [112].	64
Figure 25: Schéma de la chambre de dépôt permettant d'obtenir un gradient de composition ayant servi à obtenir la caractérisation des différents états d'oxydation.	65
Figure 26: Diffractogrammes obtenus sur différentes compositions $NiCrO_x$. [50]	66
Figure 27: Observation TEM d'une couche gradient $NiCrO_x$, accompagnée des clichés de diffraction des zones B et C de la couche [112].	67
Figure 28: Spectres XPS du nickel 2p3/2 du groupe d'échantillons 1 à 12, obtenus par la méthode du gradient de composition.....	68
Figure 29: Indices optiques des compositions $NiCrO_x$ 1 à 12 calculés par la méthode Réflectance/Transmittance.	69

Figure 30: Images de microscopie optique et de microscopie électronique de la surface d'un échantillon d'aluminium.	72
Figure 31: Observation par interférométrie optique de la rugosité de surface d'un échantillon d'aluminium.	73
Figure 32: Profil de rugosité obtenu au palpeur mécanique, mesure effectuée sur 4,8mm à une vitesse de 0,5mm/s.	73
Figure 33: A. Image AFM, en mode tapping, pour analyse locale de rugosité de l'échantillon d'aluminium, accompagnée par sa transformation en topographie 3D. B. Profil de rugosité, le long de la ligne indiquée sur la figure A.	74
Figure 34: Spectres de réflectance du substrat d'aluminium (mesure) et d'un substrat fictif d'aluminium (simulation).	75
Figure 35: Hystérésis obtenue sur la cible de NiCr.	76
Figure 36: Spectres de réflectance obtenus par simulation à partir des indices de réfraction publiés dans [123], pour une couche d'épaisseur de 70nm sur un substrat d'aluminium.	79
Figure 37: Spectres de réflectance obtenus par simulation d'une bicouche $\text{NiCrO}_x/\text{SnO}_2$ d'épaisseur 70nm/70nm, sur un substrat d'aluminium.	80
Figure 38: Spectres de réflectance obtenus par simulation à partir des indices de réfraction publiés dans [123], pour une épaisseur de couche de 40nm, 70nm, 100nm sur substrat d'aluminium. Les différentes compositions des couches sont indiquées par les codes 4b, 5b, 7 et 9.	81
Figure 39: Spectres de réflectance de couches de NiCrO_x sur substrat d'aluminium, à épaisseur constante (70nm), déposées à différents débits entre 0 et 8 sccm.	82
Figure 40: Spectres de réflectance de bicouches $\text{NiCrO}_x/\text{SnO}_2$ sur aluminium, d'épaisseurs 70nm/70nm, avec débit d'oxygène variant entre 0,7 et 3 sccm.	83
Figure 41: Spectres de réflectance de couches de NiCrO_x sur aluminium, à pression constante (5,2 mTorr) et à débit d'oxygène identique (2 sccm) à deux épaisseurs différentes (70nm et 90nm). En pointillés, spectres de réflectance simulés à partir des indices optiques correspondant à la composition 5b, pour les épaisseurs identiques.	84
Figure 42: Spectre de réflectance de couches de NiCrO_x sur aluminium, à épaisseur constante (70nm) et débit identique (2 sccm) à deux pressions différentes (10,4 mTorr et 5,2 mTorr).	85
Figure 43: Hystérésis obtenue sur la cible de Sn avec 30 sccm d'Argon.	86
Figure 44: Comparaison entre théorie et mesure de la réflectance d'une couche d'oxyde d'étain sur aluminium d'épaisseur 70nm.	87
Figure 45: Spectres de réflectance obtenus par simulation à partir des indices de réfraction publiés dans [117], pour des épaisseurs de couche anti-réfléchissante de 40nm, 70nm, 90nm et une couche de NiCrO_x , de composition numérotée 7, de 70nm déposées sur un substrat d'aluminium.	88
Figure 46: Schéma d'un empilement idéal pour les absorbeurs solaires avec l'indice de réfraction complexe de la couche j noté $N_j = n_j + ik_j$	92
Figure 47: Schéma des différents systèmes étudiés dans ce chapitre, de 1 à 4 couches. En moyenne, les parties réelles des indices de réfraction mis en jeu sont : $n_{\text{NiCrO}_x1} \sim 3$, $n_{\text{NiCrO}_x2} \sim 2,5$, $n_{\text{SnO}_x} \sim 2$ et $n_{\text{SiO}_x\text{CyHz}} \sim 1,5$	93
Figure 48: Composition et structure chimique de l'HMDSO.	93
Figure 49: Spectres de réflectance d'échantillons bi-couche $\text{NiCrO}_x/\text{SnO}_x$, dont la couche de NiCrO_x a été déposée avec quatre débits différents (0.5, 0.7, 0.9 et 1.7 sccm), voir Tableau.	96
Figure 50: Spectres de réflectance de deux échantillons tri-couche $\text{NiCrO}_{x1}/\text{NiCrO}_{x2}/\text{SnO}_x$, dont la couche de NiCrO_{x2} a été réalisée avec deux débits différents (0.8 et 1.7 sccm), voir Tableau. L'épaisseur des couches NiCrO_x a également varié entre 35nm et 70nm respectivement.	98
Figure 51: Spectres de réflectance de quatre échantillons quadri-couche $\text{NiCrO}_{x1}/\text{NiCrO}_{x2}/\text{SnO}_x/\text{SiO}_x$, dont la couche de SiO_x a été réalisée avec quatre épaisseurs différentes, entre 25nm et 100nm.	99
Figure 52: Spectres de réflectance des empilements S1-S4 optimisés, accompagnés de l'irradiance solaire et de l'irradiance du corps noir de l'absorbeur solaire.	101
Figure 53: Profil de composition chimique obtenu par XPS sur le système S4.	102

Figure 54: Spectres de réflectance des échantillons NiCrO_{x1} et NiCrO_{x2} sur aluminium, déposés avec un débit d'oxygène respectivement égal à 0,7 et 1,7 sccm.	103
Figure 55: Spectre XPS Cr2p (A), spectre XPS Ni2p (B) et spectre XPS O1s (C) des couches NiCrO_{x1} et NiCrO_{x2} , acquis en cœur de couche (après pulvérisation à l'Ar d'une durée d'1mn).	105
Figure 56: Diffractogramme des compositions des couches NiCrO_{x1} et NiCrO_{x2} d'épaisseur 500nm sur aluminium.	107
Figure 57: A. Profil XPS du système S2 tel que déposé B. Profil XPS du système S2 après 600h de recuit à 321°C. C. Profil XPS du système S2 après 600h sous atmosphère humide (95%).	112
Figure 58: A. Profil XPS du système S3 tel que déposé B. Profil XPS du système S3 après 600h de recuit à 321°C. C. Profil XPS du système S3 après 600h sous atmosphère humide (95%).	112
Figure 59: Spectres XPS de A. Ni2p, B. Cr2p et C. O1s. (Les lignes de base Shirley ont été soustraites pour A et B, la ligne de base est linéaire pour C.)	117
Figure 60: Diffractogramme d'une couche de NiCrO_{x1} (500nm) sur aluminium.	118
Figure 61: Observation d'une couche de NiCrO_{x1} par microscopie électronique en transmission en champ clair.	119
Figure 62: a. Motif de diffraction d'électrons d'une couche de NiCrO_{x1} et b. observation en champ sombre à partir de l'anneau 2 par microscopie électronique en transmission.	120
Figure 63: Signal issu du cliché de diffraction SAED de la couche NiCrO_{x1} , ainsi que l'indexation relative théorique des pics associés aux orientations des cristaux de Ni et NiO.	121
Figure 64: Observation d'une couche de NiCrO_x par TEM à haute résolution. En insert focus sur deux nanoparticules de Ni et NiO.	122
Figure 65: Observation STEM de la couche NiCrO_x	123
Figure 66: Description schématique de l'approximation d'un milieu inhomogène en milieu stratifié à périodicité latérale, permettant ainsi la description de nombreux cas, ordonnés à divers degrés.	130
Figure 67: Schéma en coupe de la cellule unité composant la structure « gaufre » ainsi que l'assemblage des cellules unités formant la structure (substrat gris : aluminium ; couche bleue : NiCrO_{x1} ; couche violette : SnO_x).	131
Figure 68: Organigramme d'une caractérisation ellipsométrique. Création d'un modèle à ajuster pour déterminer les indices de réfraction et l'épaisseur de couche dont les données générées fourniront le meilleur accord avec les données expérimentales.	136
Figure 69 : Spectres mesurés et calculés des angles ellipsométriques (Ψ et Δ) du substrat d'aluminium, dans le domaine UV-visible à plusieurs angles d'incidence.	139
Figure 70: Spectres mesurés et calculés des angles ellipsométriques (Ψ et Δ) du substrat d'aluminium, dans le domaine IR à plusieurs angles d'incidence.	140
Figure 71 : Spectres mesurés et calculés des angles ellipsométriques (Ψ et Δ), dans le domaine UV-visible-NIR à plusieurs angles d'incidence. Couche de NiCrO_{x1} de 70nm déposée sur aluminium.	142
Figure 72: Spectres mesurés et calculés des angles ellipsométriques (Ψ et Δ), dans le domaine IR à plusieurs angles d'incidence. Couche de NiCrO_{x1} de 70nm déposée sur aluminium.	143
Figure 73: Indices optiques (n, k) de la couche de NiCrO_{x1} , déterminés par ellipsométrie UV-IR.	144
Figure 74: Comparaison entre réflectance mesurée et simulée à partir des indices optiques obtenus par ellipsométrie d'une couche de NiCrO_{x1} de 70nm d'épaisseur. Notons toujours la présence du pic d'absorption à environ 4200nm dû à la liaison O-H de l'eau en surface lors de la mesure de réflectance dans le domaine IR. .	144
Figure 75: Spectres mesurés et calculés des angles ellipsométriques (Ψ et Δ), dans le domaine IR à plusieurs angles d'incidence. Couche de SnO_x de 70nm déposée sur aluminium.	145
Figure 76: Indices optiques (n, k) de la couche de SnO_x : domaine UV-visible, indice tabulés dans la littérature[117], domaine IR, indices déterminés par ellipsométrie IR.	146
Figure 77: Spectres mesurés et calculés des angles ellipsométriques (Ψ et Δ), dans le domaine UV-visible à plusieurs angles d'incidence. Couche de NiCrO_{x2} de 70nm déposée sur aluminium.	147
Figure 78: Spectres mesurés et calculés des angles ellipsométriques (Ψ et Δ), dans le domaine IR à plusieurs angles d'incidence. Couche de NiCrO_{x2} de 70nm déposée sur aluminium.	148

Figure 79 : Indices optiques de la couche de NiCrO_{x2} , déterminés par ellipsométrie UV-IR.	148
Figure 80: Comparaison entre les spectres de réflectance du système S4 mesuré et simulé à partir des indices optiques de chaque couche provenant, respectivement, de l'extraction par ellipsométrie et de la littérature. .	149
Figure 81: A. Calcul de l'absorbance solaire et de l'émissivité thermique en fonction de la longueur d'onde seuil. B. Calcul de la fonction de mérite f_1+f_2 , avec $f_1=\alpha$ et $f_2=1-\epsilon$, en fonction de la longueur d'onde seuil.	150
Figure 82: Spectre de réflectance d'un absorbeur idéal, optimisé en fonction de la longueur d'onde seuil.	150
Figure 83: Schéma et dimensions de la structure d'aluminium seul, optimisée par algorithme génétique.	151
Figure 84: Spectres de réflectance de l'aluminium plan et de l'aluminium texturé optimisé par l'algorithme génétique. Le spectre idéal déterminé au paragraphe V.A.1. est représenté en rouge.	152
Figure 85: Schéma et dimensions de la structure aluminium revêtu de l'absorbeur tandem, $\text{NiCrO}_{x1}/\text{SnO}_x$, optimisée par algorithme génétique.	153
Figure 86: Spectres de réflectance de l'absorbeur tandem sur aluminium plan et de l'aluminium texturé recouvert de façon conforme par l'absorbeur tandem, optimisé par l'algorithme génétique.	154
Figure 87: Représentation graphique de toutes les solutions testées par l'algorithme génétique, en fonction des valeurs des fonctions de mérite obtenues. Le point-étoile rouge correspond à la solution finale choisie.	154
Figure 88: Micrographies MEB de surfaces d'aluminium traitées par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique pendant a. 5s, b. 10s et c. 15s, à température ambiante [150].	160
Figure 89: Micrographie MEB d'un alliage d'aluminium traité par bain de soude, concentrée à 4w% pendant 2h [152].	160
Figure 90: Spectres de réflectance de substrats d'aluminium ayant subi une immersion de 5s, 10s et 15s dans un agent de gravure de type Beck, comparés avec celui d'un aluminium de référence. Les absorbances solaires et les émissivités thermiques correspondantes sont indiquées dans le tableau.	161
Figure 91: Observations MEB de l'état de surface de l'aluminium a. avant et après traitement par immersion dans une solution d'acide fort, $\text{HCl}+\text{HF}$, pendant b. 5 et c. 10s (échelle $2\mu\text{m}$). Ces états de surface sont complétés par la rugosité macroscopique obtenue par interférométrie optique (d-f).	162
Figure 92: Spectres de réflectance des échantillons immergés pendant 5 à 15s revêtus de l'absorbeur tandem, $\text{NiCrO}_{x1}/\text{SnO}_x$, ainsi que leurs performances optothermiques respectives (tableau).	163
Figure 93: Tableau récapitulatif des conditions testées sur l'échantillon présenté sur la gauche.	165
Figure 94: Observation MEB de la surface traitée avec les conditions expérimentales n°1 (fluence : $0,6 \text{ J/cm}^2$, facteur de recouvrement : 65%).	165
Figure 95: Spectres de réflectance d'un aluminium de référence laminé et d'un aluminium texturé selon la condition expérimentale n°1 (fluence : $0,6 \text{ J/cm}^2$, facteur de recouvrement : 65%).	166
Figure 96: Spectres de réflectance d'absorbeurs solaires bicouche et tri-couche déposés sur l'aluminium texturé (par LIPSS) et comparé aux références (couches identiques) déposées sur aluminium classique. Les valeurs d'absorbances solaires sont indiquées dans le tableau.	166
Figure 97: Spectre de transmittance d'une lame de verre pour microscopie optique.	188
Figure 98: Spectre de réflectance d'un substrat de silicium.	188
Figure 99: Spectres de réflectance de substrats d'aluminium ayant subi une immersion de 5 et 10 min dans une solution d'acide faible, comparés à celui d'un aluminium de référence.	190
Figure 100: Observation MEB de l'état de surface de l'aluminium après traitement par acide faible FeCl_3	190
Figure 101: Spectres de réflectance des échantillons immergés pendant 5 à 10min dans l'acide faible, revêtus de l'absorbeur tandem, $\text{NiCrO}_{x1}/\text{SnO}_x$	190
Figure 102: Observation MEB de l'état de surface de l'aluminium après traitement par solution basique NaOH	191

Annexe I : Autres substrats utilisés dans les caractérisations

Pour le besoin de certaines mesures ou caractérisations, d'autres substrats ont été utilisés. Dans ce paragraphe, leurs propriétés optiques seront brièvement exposées.

A. Verre

Lors de mesures de transmittance de couches minces, l'utilisation d'un substrat transparent est requise. Dans cette thèse, des lames minces de verre, utilisées principalement pour des observations au microscope optique, seront utilisées. Leur transmittance est présentée à la Figure 97.

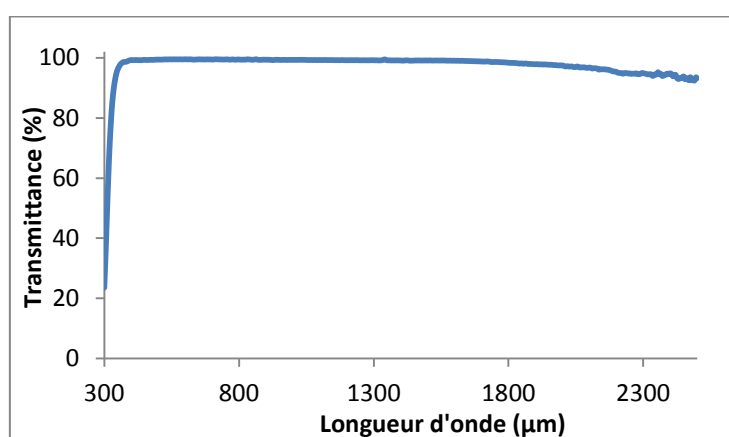


Figure 97: Spectre de transmittance d'une lame de verre pour microscopie optique.

B. Silicium

Pour certaines mesures, telles que l'ellipsométrie, le silicium est un substrat idéal du fait de sa surface lisse et sa bonne conductivité. Son spectre de réflectance est présenté à la Figure 98.

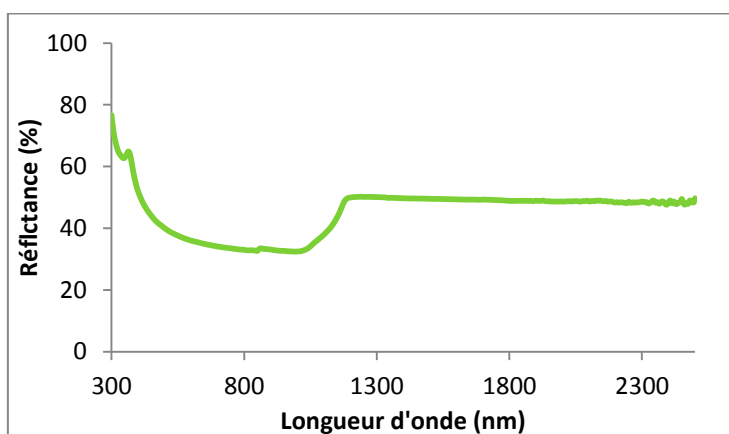


Figure 98: Spectre de réflectance d'un substrat de silicium.

Annexe II : Attaque du substrat d'aluminium par une solution d'acide faible et une solution basique

1. FeCl_3

L'attaque à l'acide faible de l'aluminium nécessite un temps d'immersion largement supérieur à celui utilisé pour les acides forts. La concentration utilisée pour la solution d'attaque est de 1,25M. Des temps d'immersion de 5 et 10min sont nécessaires pour traiter la surface d'aluminium.

Après traitement, la réflectance est réduite sur tout le spectre. Il est remarquable que même l'infrarouge soit touché par l'impact de la texturation, créant une réflectance constante de 70%, de 1 μm à 15 μm (Figure 99). Ces performances ne correspondent pas à celles visées par l'application. L'état de surface de l'aluminium après traitement a été observé par microscopie électronique à balayage (Figure 100). Le traitement se révèle hétérogène sur la surface, mettant en évidence des structures similaires à l'attaque par acide forts mais seulement sur des zones d'une centaine de microns de diamètre. Cela permet donc d'expliquer les moindres performances obtenues.

De façon à observer malgré tout l'effet de cette attaque sur l'absorbeur tandem, les couches ont été déposées sur les surfaces traitées. L'effet des couches est légèrement bénéfique, mais pas autant que l'effet obtenu sur l'aluminium de référence (Figure 101). La réflectance infrarouge n'évolue pas, comme attendu, puisque les couches utilisées sont transparentes.

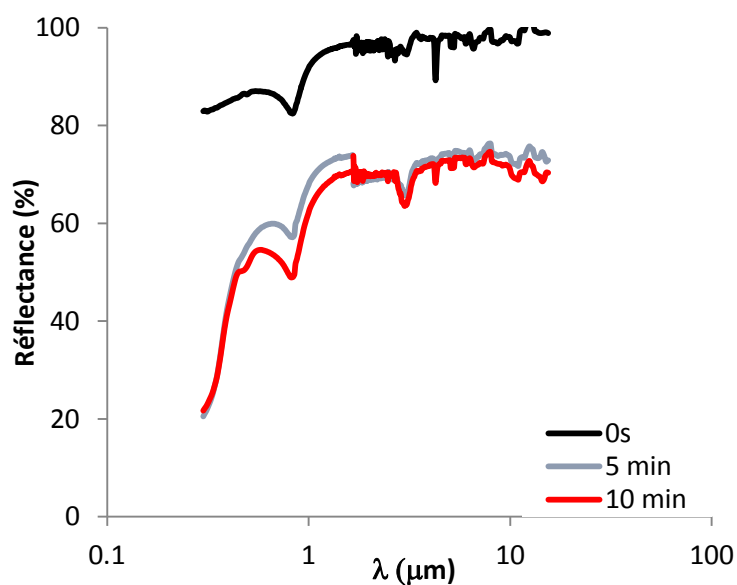


Figure 99: Spectres de réflectance de substrats d'aluminium ayant subi une immersion de 5 et 10 min dans une solution d'acide faible, comparés à celui d'un aluminium de référence.

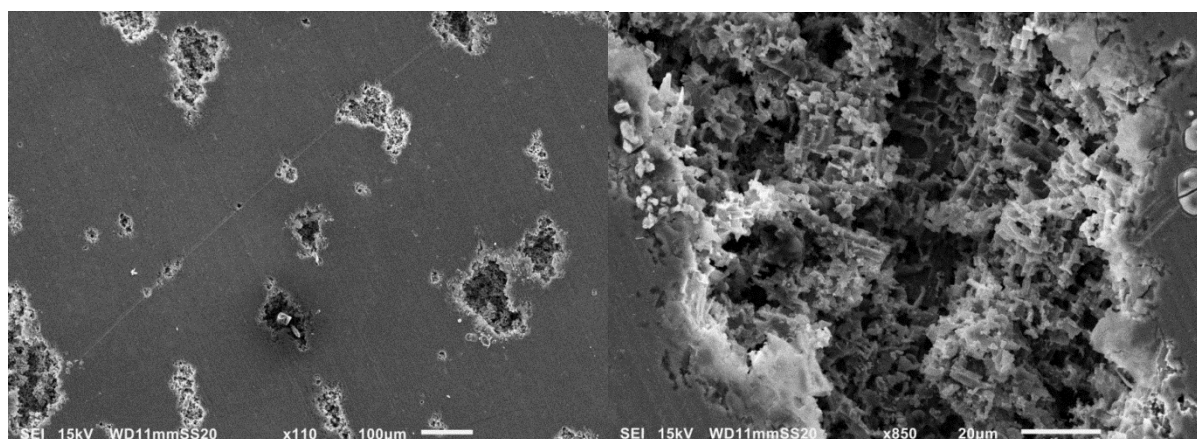


Figure 100: Observation MEB de l'état de surface de l'aluminium après traitement par acide faible FeCl_3 .

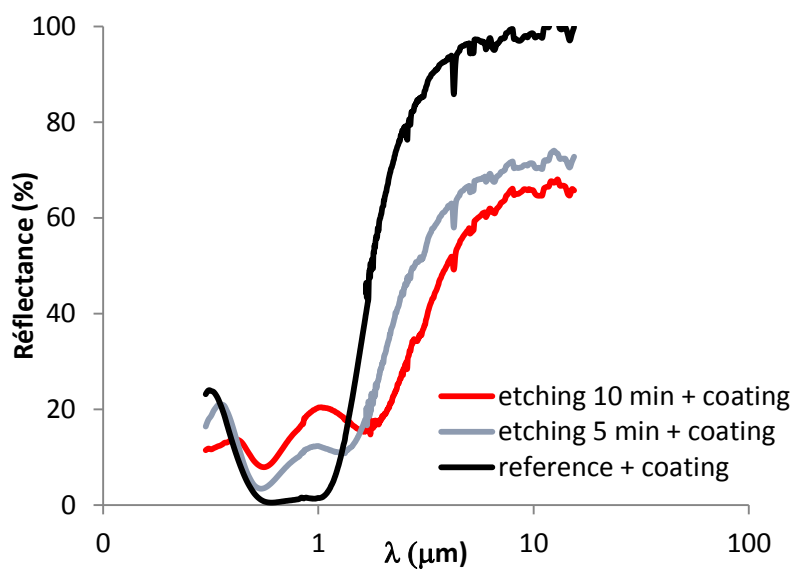


Figure 101: Spectres de réflectance des échantillons immergés pendant 5 à 10 min dans l'acide faible, revêtus de l'absorbeur tandem, $\text{NiCrO}_{x1}/\text{SnO}_{x2}$.

2. NaOH

La solution basique NaOH, concentrée à 5M a été utilisée pour immerger le substrat d'aluminium pendant 1min. Sur la Figure 102, l'état de surface après le traitement chimique peut être observé : finalement, la surface n'est quasiment pas modifiée et cela n'entraîne donc aucun effet sur les propriétés optiques.

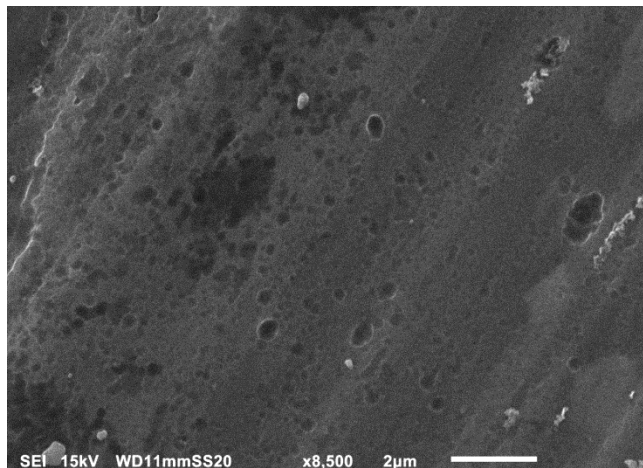


Figure 102: Observation MEB de l'état de surface de l'aluminium après traitement par solution basique NaOH.